KOLLOID-ZEITSCHRIFT

101. Band | November 1942 | Heft 2

Seit jeher haben ausländische Fachgenossen regen Anteil an den Bestrebungen der Kolloid-Zeitschrift und der Kolloid-Beihefte genommen und in großer Zahl ihre Forschungsergebnisse in den Spalten dieser Zeitschriften veröffentlicht. Schriftleitung und Verlag haben diese Beziehungen zur ausländischen Wissenschaft gerne und mit vollem Bewußtsein ihrer Wichtigkeit gepflegt. Das vorliegende Heft zeigt, daß dieses Interesse der ausländischen Fachgenossen an unserer Zeitschrift auch in der jetzigen Zeit keineswegs abgenommen, vielmehr sich eher noch gesteigert hat. So ist es möglich geworden, im vorliegenden Heft Beiträge zu vereinigen von Fachgenossen aus Belgien, dem Protektorat Böhmen und Mähren, Bulgarien, Dänemark, Finnland, Griechenland, Holland, Italien einschließlich Slovenien, Japan, Rumänien, dem vorbolschewistischen Rußland, der Schweiz, Spanien, Ungarn und der Ukraine, zu denen noch mehrere Beiträge schwedischer, schweizer, holländischer und slovenischer Forscher in den vorangehenden Heften von Band 100 hinzukommen.

Die Kolloid-Zeitschrift grüßt diese ausländischen Fachgenossen, die einen so sichtbaren Beweis ihres Willens gaben, gemeinsam mit den deutschen Fachgenossen an den uns Wissenschaftlern zugewiesenen Aufgaben der kommenden Zeit mitzuarbeiten.

Verlag: **Theodor Steinkopff**

Schriftleitung: **Wolfgang Ostwald**

Aus dem Institut für technische Chemie des königl. Polytechnikums in Mailand, Italien und dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der königl. Universität in Parma, Italien.

Reaktionen in monomolekularen Filmen und ihre Beziehungen zur Molekülstruktur.*)

Von Antonio Nasini (Parma, Italien) und Gianfranco Mattei (Mailand, Italien).

(Eingegangen am 9. September 1942)

Die Reaktionen an monomolekularen Filmen, welche zur Bestimmung einiger Reaktionsgeschwindigkeiten [Oxydation der Öl- und Petroselinsäure[1]), Autoxydation des maleinsauren β-Eläostearins[2]) usw.] verwendet wurden, sind auch geeignet, die Struktur einiger Verbindungen festzustellen. Es wurde von uns insbesondere das Triglyzerid der Ölsäure und einiger seiner Derivate untersucht.

*) Übersetzt von J. Matula (Wien).

[1]) Hughes und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. A **140**, 253 (1933).

[2]) Gee und E. K. Rideal, Trans. Faraday Soc. **31**, 187 (1935); Proc. Roy. Soc. A **153**, 116 (1935); Proc. Roy. Soc. A **155**, 692 (1936); J. chem. Physique **5**, 794 (1937); A. Nasini und P. Ghersa, Atti X. Congr. int. Chim. **4**, 236 (1938).

Oxydation und Halogenisierung.

Oxydiert man Triolein mit $KMnO_4$, so erhält man 9—10-Tridioxystearin. Behandelt man dieses mit JCl in Anwesenheit von Essigsäure, so erhält man 9—10-Chlorjodtristearin. Die charakteristischen Kurven, welche die Abhängigkeit von Oberflächenspannung und Flächeninhalt wiedergeben, sind in Fig. 1 dargestellt. Die Kurve I entspricht dem Triolein, die Kurve II dem Tridioxystearin und Kurve III dem halogenisierten Produkt. Es geht daraus hervor, daß bei niederen Drucken die Vergrößerungen der Oberfläche sowohl bei der Oxydation und bei der Halogenisierung fast identisch sind. Die Moleküle sind vollkommen auf der Oberfläche des Wassers ausgestreckt infolge der Wirkung der

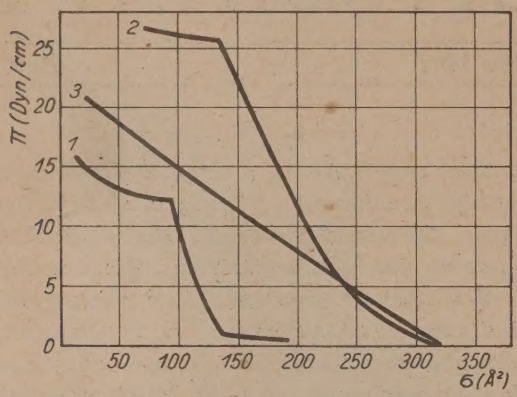


Fig. 1
Kurve 1: Triolein auf n/100 Schwefelsäure.
Kurve 2: Triolein oxydiert mit $KMnO_4$.
Kurve 3: Triolein behandelt mit JCl.

polaren Gruppen, die in die Mitte der Kette eingeführt wurden. Bei Kompression lösen sich die Halogengruppen leichter vom Wasser als die Hydroxylgruppen, was darauf hinweist, daß die Adhäsion der OH-Gruppen an das Wasser größer ist als jene der Gruppen J und Cl. Dies steht in Übereinstimmung mit schon bekannten Tatsachen; man vergleiche z. B. die Wasserlöslichkeit des Äthylalkohols und des Chloräthyls. Die Prüfung der Fig. 1 ergibt auch, daß die Kurven des Trioleins und des Tridioxystearins einen deutlichen Knick zeigen. Über diesen Punkt hinaus verursachen schon sehr kleine Erhöhungen der Spannung starke Verkleinerung der Oberfläche. Augenscheinlich genügt die auf jedes einzelne Molekül ausgeübte Kraft, um dieses von der Wasseroberfläche loszulösen. Es erfolgt also der Übergang vom Film zur dreidimensionalen Flüssigkeit. Beim Halogenderivat erfolgt dieser Übergang kontinuierlich, da keinerlei charakteristische Punkte zu beobachten sind.

Oligomolekulare Filme und die latente Ausbreitungswärme.

Wir führen diesen Übergang ohne charakteristische Punkte auf die Polarität der eingeführten aktiven Gruppen und auf die relativen Werte der Kohäsion und Adhäsion an das Wasser zurück. Auf diese Weise gelangt man zu einer statistischen Auffassung der Molekülverteilung zwischen Film und der unmittelbar angrenzenden Schicht, auf Grund der Konzentration der polaren Gruppen und der relativen Affinität. Wir haben so die Begriffe der im allgemeinen monomolekularen Filme und der oligomolekularen eingeführt[3]).

[3]) A. Nasini und G. F. Mattei, Gazz. chim. ital. **71**, 429 (1941).

In letztere Klasse gehört z. B. das halogenisierte Triolein. Nicht völlig geklärt ist die Phase, welche dem Austritt der ersten Moleküle aus dem Film folgt und der Bildung der dreidimensionalen Flüssigkeit vorhergeht, nämlich die Phase der Mikrotropfen, welche dem oberen Teil der Kurve am Nachlassungspunkt entspricht. Der Temperatureinfluß in diesem Punkt ist beträchtlich. Beim Triolein beträgt die Verkleinerung der Oberflächenspannung ca. 2 Proz. pro Grad.

Wenden wir die Gleichung von Clapeyron an, so läßt sich die latente Wärme berechnen, welche ins Spiel kommt, wenn durch tangentialen Druck ein Grammolekül des Trioleinfilms losgelöst wird und dabei nicht in eine dreidimensionale Flüssigkeit übergeht, sondern bloß eine über dem monomolekularen Film liegende Schicht bildet. Die Entropieänderung bei dieser Umformung beträgt:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)(a_i - a_f)$$

wobei π die Oberflächenspannung, und a_i und a_f den vom Grammolekül vor und nach der Umwandlung eingenommenen Flächenraum bedeuten. Setzen wir die von uns gefundenen experimentellen Werte darin ein ($t = 28^0$ C, $\pi = 9{,}2$; $t = 11^0$ C, $\pi = 13{,}2$), so ergibt sich

$$\Delta S = -\frac{4}{17} \cdot 6{,}02 \cdot 10^9 \cdot \frac{10^{-7}}{4{,}18} = -33 \cdot 9 \text{ (Kal/Grad)}.$$

Bezeichnet man mit ΔU die Zunahme der Gesamtenergie, und ΔA die Zunahme der freien Energie oder der maximalen Arbeit des Systems, also:

$$\Delta U = \Delta A + T\Delta S,$$

so erhält man für die maximale Arbeit:

$$\Delta A = 13{,}2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^9 \cdot \frac{10^{-7}}{4{,}18} = 1900 \text{ cal}$$

und für die Änderung der Gesamtenergie

$$\Delta U = 1900 - 292{,}5 \cdot 33{,}9 = -8015 \text{ cal}.$$

Beachtenswert ist der hohe Wert der äußeren Arbeit im Vergleich zur Änderung der Gesamtenergie (nahezu 23,3 Proz.). Vergleichsweise erinnern wir daran, daß bei der Verdampfung viel geringere Werte erhalten werden (von der Größenordnung 0,1 Proz.).

Viskosität der Trioleinfilme.

Die zweidimensionale Viskosität einer monomolekularen Schicht ist immer die Funktion zweier bestimmter Größen, nämlich der Reibung zwischen den Molekülen, welche den Film bilden, und der Reibung zwischen den Wasserschichten,

welche von den polaren Gruppen des Films mitgezogen werden. Für die Anwendung der entsprechenden modifizierten Theorie der dreidimensionalen Viskosität auf die Viskosität der Einmolekülschichten wurden verschiedenste Formeln vorgeschlagen, welche jedoch nur in besonderen Fällen befriedigende Annäherungen ergaben. Unter den Umständen, welche die exakte mathematische Analyse der Erscheinung beeinträchtigen, spielt auch die Tatsache eine Rolle, daß die Übertragung der Bewegung des Films auf die darunterliegende Schicht nicht in kontinuierlicher Weise erfolgt, sondern durch die Adhäsion der hydrophilen Gruppen. Um eine Vorstellung dieser Erscheinung zu geben, verweisen wir auf Fig. 2, wo die Dimensionen der Trioleinmoleküle und ihrer polaren Gruppen bei niederem Oberflächendruck dargestellt sind. Die Entfernung der hydrophilen Teile zweier verschiedener Moleküle beträgt ca. 8,6 Å. Nehmen wir den mittleren Durchmesser eines Wassermoleküls mit 2,2 Å an, so bleibt Raum genug für fast 4 Wassermoleküle. Solvatation und Tendenz zur Unordnung der Moleküle streben diesen Effekt zu verkleinern. Immerhin läßt sich nicht ausschließen, daß sich ein sekundärer Geschwindigkeitsgradient zwischen den Molekülreihen des Films ausbildet, wodurch eine geringere Mitnahme von Wassermolekülen erfolgt als die Theorie, die auf der kontinuierlichen Übertragung der Bewegung gegründet ist, voraussieht. Voraussichtlich hat dies einen bedeutenden Einfluß bei Filmen, deren Viskosität im Verhältnis zu jener des Wassers klein ist, also speziell bei gasförmigen Filmen.

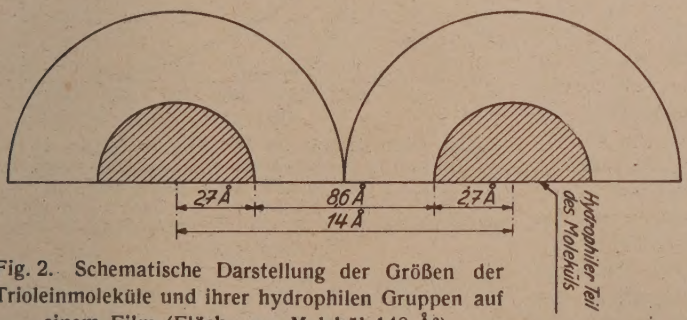


Fig. 2. Schematische Darstellung der Größen der Trioleinmoleküle und ihrer hydrophilen Gruppen auf einem Film (Fläche pro Molekül 140 Å²).

In Ermangelung eines befriedigenden quantitativen Kriteriums haben wir ein qualitatives angenommen[4]), das uns gestattet hat, zu interessanten Schlußfolgerungen zu gelangen. Die Messungen der Viskosität mittels einer zweidimensionalen Kapillare, die wir an Filmen von Triolein, Trioxystearin und Chlorjodstearin ausführten und durch die von uns schon früher definierten Ausflußzahlen[5]) ausgedrückt wurden, zeigen, daß der Wert der molekularen Viskosität zwischen den Kohlenwasserstoffketten bei niederen Drucken größer ist, wenn die Ketten selbst auf dem Wasser infolge Anwesenheit hydrophiler Gruppen in der Mitte der Kette ausgestreckt sind. In dem Maße als der Druck größer wird und die Ketten sich aus dem Wasser entfernen, um weniger geneigte Lagen gegenüber der Vertikalen anzunehmen, nähert man sich dem Wert, den man erhalten müßte, wenn die Reibungen pro Molekül gleich jener der unveränderten Moleküle wären. Die Anwesenheit der starkpolaren OH-Gruppen macht die Reibung zwischen den Molekülen größer als zwischen solchen, welche keine OH-Gruppen besitzen. Eine größere Orientierung führt zu einer Verkleinerung der Reibungskoeffizienten.

Bei dem halogenisierten Film, wo die Moleküle noch genügend auf dem Wasser ausgestreckt sind, überwiegt der Einfluß der Richtung jenen der Struktur. In diesem Falle, da die Polarität der aktiven Gruppe kleiner ist und der Film noch unveränderte Moleküle enthält, und wenn die Ketten aus der Oberfläche entfernt werden, so kommt man zu einem Wert der Reibung, welcher gleich dem des unveränderten Filmes ist.

Ozonisierung des Trioleins.

Die Doppelbindungen reagieren mit Ozon unter Bildung von Ozoniden. Der Verlauf dieser Reaktion kann gut verfolgt werden, wenn sich das Triolein in monomolekularer Schicht befindet. Um das Ozon auf der Oberfläche zu erzeugen, bedienten wir uns einer Ultraviolettlampe. Die Kinetik dieser Reaktion läßt zwei wohlunterschiedene Erscheinungen erkennen. Die erste verläuft unter den angewandten experimentellen Bedingungen[6]) in einem Zeitraum von $2^1/_2$ Minuten und ist nur bei hohen Spannungen beobachtbar. Die zweite beginnt praktisch in der 3. Minute und ist in 12 Minuten beendet. In Fig. 3 sind die Vergrößerungen der Oberfläche

[4]) A. Nasini und G. F. Mattei, Gazz. chim. ital. **70**, 697 (1940).

[5]) A. Nasini und G. F. Mattei, Gazz. chim. ital. **70**, 641 (1940).

[6]) A. Nasini und G. F. Mattei, Gazz. chim. ital. **71**, 302 (1941).

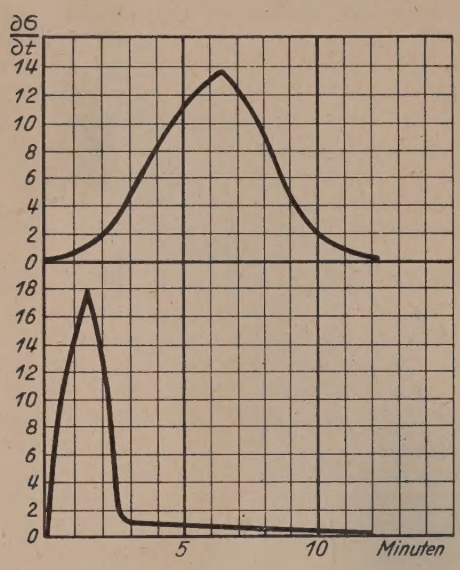


Fig. 3. Änderung der Ausdehnungsgeschwindigkeit der Trioleinfilme während der Ozonisierung. Die obere Kurve entspricht 2 Dyn-cm, während die untere sich auf eine Spannung von 9,8 Dyn/cm bei 15° C bezieht.

bei 2 und bei 9,8 Dyn/cm wiedergegeben. Die Endphase des Vorgangs ist bei verschiedenen Spannungen dieselbe und die Gesamtgeschwindigkeit erscheint nicht durch die Lage des Moleküls beeinflußt zu werden. Um dieses besondere Verhalten aufzuklären, haben wir weitere Versuche ausgeführt und insbesondere die Filme untersucht, die nach verschiedener Dauer der Ozonisierung erhalten wurden, sowie verschiedene Ozonisierungsprodukte, die in Masse hergestellt worden waren. Bei der Herstellung der Ozonide hat sich ergeben, daß das Triolein fähig ist, mehr Sauerstoff zu binden, als die einfache Ozonisierung jeder Doppelbindung benötigen würde. Es wurden Verbindungen von der Formel $C_{57}H_{104}O_{18}$ und $C_{57}H_{104}C_{21}$ erhalten, Zunächst glaubten wir, daß sich weitere Sauerstoffatome an die Ozongruppe anlegen würden. wie dies nach Staudinger[7]) in vielen Fällen vorkommt. Die Beobachtung der ersten Phase der Ozonisierung hat ergeben, daß die Oberfläche des Filmes bei niederen Spannungen unverändert bleibt, während ein rascher Anstieg des Druckes am Knickpunkt erfolgte. Dies kann man nur einer einzigen Ursache zuschreiben: Eintritt neuer hydrophiler Gruppen am Ende der Kette in Nachbarschaft der Estergruppen, d. h. Bildung von Perestern ohne Angriff der Doppelbindung. In der zweiten Phase hingegen erfolgt Ozonisierung der Doppelbindung unter Bildung der Ozonide. Die Filme der Ozonisierungsprodukte, die in Masse hergestellt wurden, haben diese Hypothese vollkommen bestätigt. In diesem Fall werden zuerst die Doppelbindungen ozonisiert. Das einfache Ozonid gibt ausgedehnte Filme mit Knickpunkt bei niederem Druck. Werden die Filme dieser Ozonide ozonisiert, so erfolgt ein einfaches Ansteigen des Knickpunktes. Die sauerstoffreicheren Verbindungen $C_{57}H_{104}O_{18}$ und $C_{57}H_{104}O_{21}$ ergeben einmolekulare Schichten, die praktisch mit jenen übereinstimmen, die bei Ozonisierung am Film selbst erhalten werden.

In Fig. 4 sind die Änderungen der Kurve der Kompressibilität schematisch wiedergegeben. Die Kurve, welche dem unveränderten Triolein entspricht, ist durch das Stück APB gegeben. Die Verschiebung von PB nach PC entspricht der Bildung der Perester, während die Verschiebung von PA nach PD der Anlagerung des Ozons an die ungesättigten Bindungen entspricht. Die

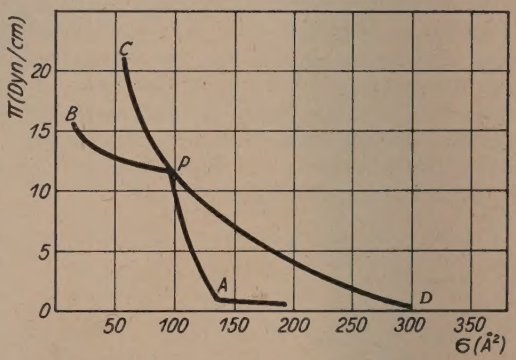


Fig. 4. Ozonisierung des Trioleins, Kurve der Kompressibilität in verschiedenen Stadien (schematisiert). Das Stück *PC* entspricht der Bildung der Perester, das Stück *PD* der Ozonisierung der Doppelbindungen. Bei den wirklichen Kurven findet im Punkt *P* keine Berührung statt.

Anwesenheit des Wassers und die Orientierung der Moleküle auf seiner Oberfläche begünstigen die Bildung der Perester, während in der Masse und bei Abwesenheit von Wasser die vorherrschende Reaktion die Ozonisierung der Doppelbindungen ist. Es geht weiter hervor, daß die Perester leichter ozonisiert werden als die einfachen Ester. Der Grund dafür ist bisher nicht geklärt.

---

[7]) H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1088 (1925).

[8]) A. Nasini und G. F. Mattei, Gazz. chim. ital. **71**, 422 (1941).

Aus dem Institut für Technische Chemie des königl. Polytechnikums in Mailand, Italien.

Die Einmolekülschichten hochmolekularer Ester und ihre Kristallisationsformen.*)

Von Gianfranco Mattei (Mailand, Italien).

(Eingegangen am 9. September 1942)

Es wurden die einmolekularen Schichten des Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylesters der Zerotinsäure untersucht. Alle diese Substanzen sowie in beschränkterem Ausmaße die Zerotinsäure selbst zeigen eine charakteristische Änderung der monomolekularen Schicht, wenn diese steigenden Oberflächenspannungen ausgesetzt wird. Diese Erscheinung ist überdies irreversibel. Über einen gewissen, übrigens sehr kleinen Wert der Oberflächenspannung verringert sich diese nach und nach, als ob sich der Film spontan zusammen zöge. Eine analoge Erscheinung wurde von Harkins und seinen Mitarbeitern[1]) an hochmolekularen Substanzen zyklischer Natur, wie Amirin, Betulin usw., beobachtet. Trotz aller angewandten Sorgfalt war es nahezu unmöglich, wohldefinierte und reproduzierbare Werte der Oberflächenspannung zu erhalten, während bei einiger Vorsicht, und wenn das System soweit als möglich im Gleichgewichtszustand gehalten wird, wohldefinierte Werte für die Oberflächengröße im Knickpunkt der Kompressibilitätskurve erhalten werden können. An jedem dieser Filme können folgende charakteristische Hauptpunkte wiedergefunden werden:

1. Der Beginn der „Sensibilität" (*A*), auf den ein reversibles Kurvenstück folgt (Oberflächenspannungen unter 0,2 Dyn/cm.)

2. Ein Punkt *P*, über den hinaus die Kompressibilität abnimmt und die Erscheinung irreversibel wird. Die Kurve teilt sich, indem man eine der Momentanwerte der Spannung konstruieren kann und eine andere, welche zwar nicht die Gleichgewichtswerte enthält (die sich nur sehr langsam einstellen), aber solche, die nach einem willkürlich gewählten Intervall abgelesen werden können. Die Länge des Intervalles beeinflußt wohl sehr die Spannungswerte, aber fast gar nicht die des Oberflächeninhaltes.

3. Der Übergang zu kleinsten Kompressibilitäten auf der Kurve der Momentanwerte (*C*). Über diesen Punkt hinaus verläuft die Kurve stark geneigt und geradlinig.

4. Der Punkt, der jenem der vorigen Kurve auf der Kurve der Angleichungswerte entspricht (*D*). In Fig. 1, 2, 3 und 4 sind die Kurven, welche die Abhängigkeit: Spannung/Oberflächeninhalt wiedergeben, für das Äthyl-, Methyl-, Propyl- und Butylzerotat sowie für die Zerotinsäure selbst bei niedriger und hoher Spannung wiedergegeben. Die gestrichelten Kurven entsprechen Ablesun-

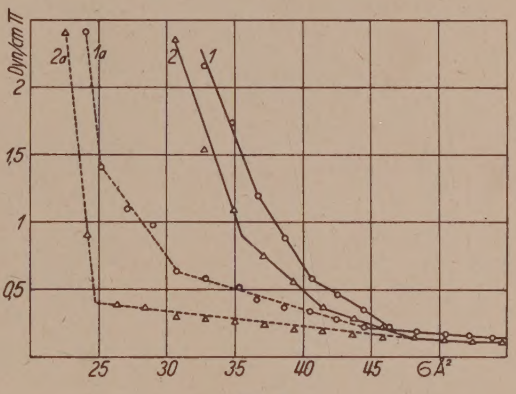


Fig. 1
Kurve 1: Methylzerotat $t = 14{,}5°$.
Kurve 2: Äthylzerotat $t = 15{,}8°$.

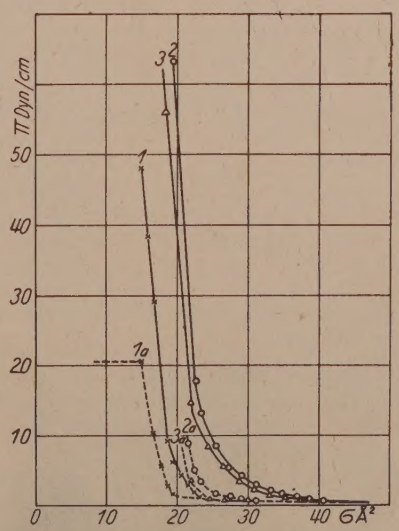


Fig. 2
Kurve 1: Zerotinsäure $t = 13°$.
Kurve 2: Methylzerotat $t = 14{,}5°$.
Kurve 3: Äthylzerotat $t = 15{,}8°$.

*) Übersetzt von J. Matula (Wien).

[1]) W. D. Harkins, E. F. Carmann und H. E. Ries, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1377 (1936).

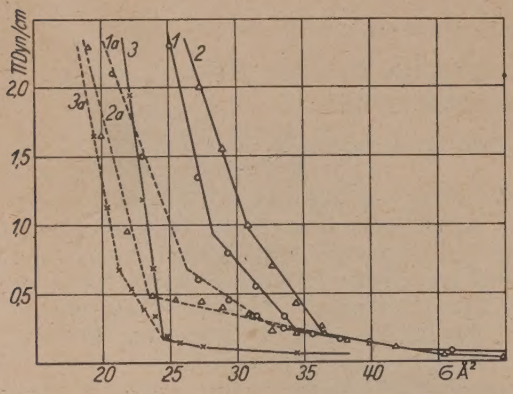


Fig. 3
Kurve 1: Propylzerotat $t = 18{,}8°$.
Kurve 2: Butylzerotat $t = 16{,}7°$.
Kurve 3: Zerotinsäure $t = 13°$.

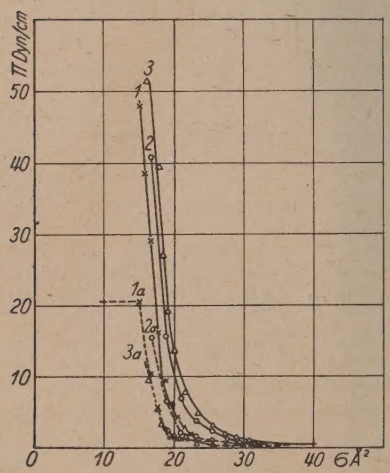


Fig. 4
Kurve 1: Zerotinsäure $t = 13°$.
Kurve 2: Propylzerotat $t = 18{,}8°$.
Kurve 3: Butylzerotat $t = 16{,}7°$.

gen, die regelmäßig nach 30 Sekunden vorgenommen wurden.

In folgender Tabelle I sind die den bezeichneten Punkten entsprechenden Werte in Å² angegeben.

Tabelle I.

	A	B	C	D
Methylzerotat	55	46,5	22,3	22,3
Äthylzerotat	55	48	22	22
Propylzerotat	48	34,5	19	20,5
Butylzerotat	49	36,5	19,5	18,5
Zerotinsäure	28	24,5	18,5	18,5

Methyl- und Äthylzerotat.

Diese beiden Zerotate verhalten sich sehr ähnlich. Eine besondere Bedeutung kommt dem Punkt *B* zu, über den hinaus der Film irreversibel wird. Wahrscheinlich entspricht dies dem Beginn einer besonderen Umformung des Kristallgitters. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß eine solche Umformung bei einem Flächenraum pro Molekül erfolgt, der ungefähr doppelt so groß ist wie jener, welcher einer Struktur vom Typus z. B. der α-Stearinsäure[2]) mit schiefen Ketten zukommt. Vom Punkt *A* bis zum Punkt *B* findet vielleicht eine analoge Erscheinung statt, wie sie von Labrouste[3]) für Fettsäuren beobachtet wurde. Die Größenordnung der Vergrößerung ist dieselbe (18—20 Proz.).

Die Vorgänge während der Kompression der monomolekularen Schichten könnte man in ihrer Gesamtheit in folgendes Schema bringen:

Vor dem Punkt *A* ein nichthomogener Film. Im Punkt *A* ein instabiles Kristallgitter mit einem einzigen Molekül pro Elementarzelle und schiefer Kette (Labroustes Ausdehnung). Vom Punkt *A* bis zum Punkt *B* Aufrichtung der Ketten bei Beibehaltung der instabilen Kristallform bis zu Flächen pro Molekül von 46,5 bis 48 Å², welche also das Doppelte jener betragen, welche bei der Kristallisation der α-Fettsäuren (23,9 Å²) von den Molekülen beansprucht werden. Also: ein Molekül pro Elementarzelle. Vom Punkt *B* an erfolgt eine „Auffüllung" des Gitters und bei weiterer Kompression gelangt man (*D*) zu einer Verminderung des vom Molekül eingenommenen Flächenraumes auf die Hälfte (22 bis 22,3 Å²), also: Bildung des normalen Gitters mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Der Film wird irreversibel, und das Gleichgewicht stellt sich nur äußerst langsam ein. Die Erscheinung erinnert an die Filme von Paraffin, die mit Fettsäure verunreinigt sind und bei welchen es dennoch nie zu einer wirklichen Gleichgewichtseinstellung kommt.

Propyl- und Butylzerotat.

Diese beiden Ester verhalten sich gleichfalls analog. Die charakteristischen Punkte sind aber bei anderen Flächeninhalten gelegen wie bei den entsprechenden Methyl- und Äthylverbindungen. Die instabile Gitterform mit einem einzigen Molekül pro Elementarzelle scheint in diesem Fall gegen die seitliche Kompression widerstandsfähi-

[2]) J. J. Trillat und Th. v. Hirsch, C. R. Acad. Sci. **195**, 215 (1932).

[3]) Labrouste, Ann. Physique **14**, 164 (1920).

ger zu sein, so daß man immer noch in der Reversibilitätsphase zu Zuständen mit fast vertikalen Ketten kommt, die aber immer noch ein einziges Molekül pro Zelle enthalten. Über diesen Punkt hinaus erfolgt die Auffüllung des Gitters, das schließlich die Normalform annimmt, die man bei Filmen mit zwei Molekülen pro Zelle antrifft.

Zerotinsäure.

Diese Verbindung zeigt nicht die Form des „leeren" Gitters. Von 28 bis 24,5 Å² kann reversibel komprimiert werden. Bei 24,5 Å² verdoppelt sich die Kurve, und man findet den charakteristischen Punkt wieder, von welchem an die Kurve fast geradlinig verläuft, entsprechend einer Fläche von 18,5 Å². Abgesehen von dem interessanten Phänomen der Auflockerung finden wir nichts wesentlich verschieden, das vom Verhalten der andern Fettsäure abwiche. Der Film wird irreversibel, der Punkt des Zusammenfalles ist ebenso wie bei den Einmolekülschichten der Ester nicht gut definiert. Die relative Spannung variiert, je nach der Art und Weise mit der die Kompression ausgeführt wird. Annähernd ergibt sich für die Zerotinsäure ein Wert von 26 Dyn/cm, während dieser bei den Estern 55—60 Dyn/cm beträgt.

Äthylstearat.

Um zu sehen, ob die beobachteten Erscheinungen für die Ester charakteristisch sind, oder ob sie auch vom Molekulargewicht beeinflußt werden, wurden unter den gleichen Modalitäten die Filme des Äthylstearats untersucht. Die Kurven der Kompressibilität sind aus der Fig. 5 zu ersehen. Die Kurve 1 entspricht der Stearinsäure, Kurve 2 dem Äthylstearat, beide auf n/100 Schwefelsäure. Die Kurve 3 dem Äthylstearat auf gewöhnlichem Wasser.

Das Äthylstearat sowie die früher erwähnten Ester werden von Änderungen des p_H und durch die Anwesenheit von Ca-Salzen nicht beeinflußt. Das Verhalten der Filme auf gewöhnlichem sowie angesäuertem Wasser ist nahezu dasselbe: Beginn der Sensibilität bei 21,6 Å², Beginn des linearen Teils bei kleiner Kompressibilität bei 19,15 Å². Auf n/100 H_2SO_4 findet ein entschiedenes Absinken bei 25,7 Dyn/cm und 18,55 Å statt, während die Stearinsäure erst bei höheren Oberflächenspannungen zusammenbricht und man einen Rückgang der Spannung bis auf 16,4 Dyn/cm beobachtet, bei welcher sich ein Gleichgewicht einstellt. Sowohl die monomolekularen Schichten des Esters wie der Säure bestehen bei 18° C aus kristallinen Flüssigkeiten, was man auch deutlich daraus ersieht, wenn man ein wenig Talkpulver darauf streut und leicht darüber bläst. Man bemerkt keinerlei Rigidität. Wir können also schließen, daß die Form des „leeren" Gitters auf der Oberfläche von Wasser nur bei Fettsäureestern von hohem Molekulargewicht zu beobachten ist.

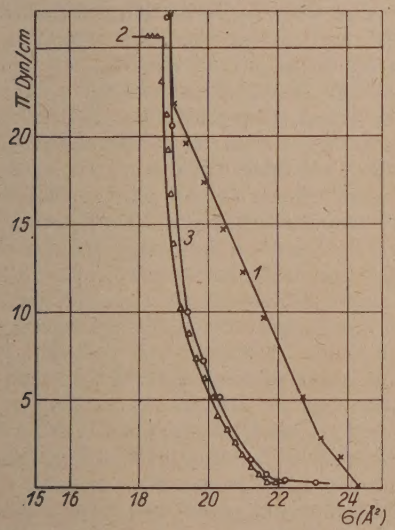


Fig. 5
Kurve 1: Stearinsäure auf n/100 H_2SO_4.
Kurve 2: Äthylstearat auf n/100 H_2SO_4.
Kurve 3: Äthylstearat auf gewöhnlichem Wasser $p_H = 8{,}5$.

Palmiton.

Die Filme dieser Verbindung verhalten sich ähnlich wie die des Paraffins. Es gibt hier nur irreversible Erscheinungen und die Oberflächenspannungen, die angewendet werden müssen, um die Kompression zu erzielen, sind sehr klein und verschwinden, wenn man dem System erlaubt, das Gleichgewicht zu erreichen. Der Beginn einer kleineren Kompressibilität wird wie bei der Zerotinsäure bei 28 Å² beobachtet. Es war aber nicht möglich, genau reproduzierbare Werte zu erlangen.

Die wahrscheinlichen Strukturen.

Man muß sich fragen, wieso es „leere" Gitter gibt, welche statt zweier nur ein Molekül pro Elementarzelle enthalten. Interessant ist die Tatsache, daß dergleichen Gitter von Substanzen gebildet werden, die sozusagen ein „Gelenk" an einem Vermittlungspunkt haben, der von der Sauerstoffbrücke der Esterbindung gebildet wird. Außerdem tritt die Erscheinung, soweit wir wissen, nur dann ein, wenn diese Moleküle sich an der Oberfläche des Wassers befinden. Die Unter-

suchungen von G. Natta und R. Rigamonti[4]) (denen ich für die Überlassung einiger in dieser Arbeit verwendeten Substanzen zu herzlichem Dank verpflichtet bin) mit Elektronenstrahlen haben gezeigt, daß die Gitterkonstanten dieser Substanzen fast dieselben sind, nämlich an der Basis $a = 7{,}47$ Å und $b = 4{,}98$ Å, was pro Molekül einer Fläche von 18,6 Å² entspricht, wobei 2 Moleküle auf die Elementarzelle entfallen. Man könnte denken, daß die Äthyl-, Methyl- usw. Gruppen der Ester, wenn sich das Molekül auf der Oberfläche des Wassers mit der polaren Gruppe orientiert, die Tendenz haben, angesichts ihres hydrophoben Charakters aus der Oberfläche herauszutreten, so daß das Molekül eine Art nach aufwärts gerichtetes „Anhängsel" besitzt. Dieses „Anhängsel" würde unter diesen speziellen Bedingungen den Platz einer Kette im Kristallgitter einnehmen.

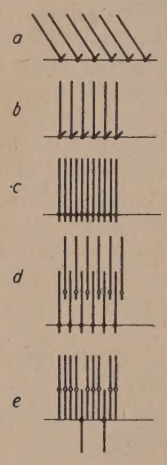


Fig. 6. Schematische Darstellung der Molekülanordnung der Filme der Zerotinsäureester bei verschiedenen Kompressionen.

In Fig. 6 sind schematisch die Umwandlungen angegeben, die im Film unter dem Einfluß der Kompression nach unserer Ansicht eintreten. In *a* (entsprechend dem obigen Punkt *A*) haben wir das „leere" Gitter mit schiefen Ketten vor uns. In *b* hat dieses Netz seine größte Kontraktion erreicht, indem sich die Ketten aufrecht stellen. In *c* hat die „Auffüllung" des Netzes stattgefunden und die Ketten sind linear. In *d* findet eine Verschiebung eines Teiles der Moleküle statt bis zur Bildung eines Gitters mit Ketten, die abwechselnd, etwa um die Hälfte ihrer Länge gegeneinander verschoben sind, wie dies bei dem hochmolekularen Paraffinen der Fall ist[5]). In *e* ist der mögliche Zustand eines Palmitonfilmes während der Kompression dargestellt. Die fortschreitende Entfernung der hydrophilen Gruppen verringert die Konsistenz des Films. Die Auflockerung, welche bei den Filmen der Zerotinsäure beobachtet wird, entspricht wahrscheinlich dem Übergang von *c* zu *d*. Bei den Fettsäuren mit wenig Kohlenstoffatomen (Palmitin, Stearinsäure usw.) geschieht dies nicht. Damit diese Verschiebung in der Achse der Ketten stattfindet, ist es notwendig, daß im Molekül der Einfluß des Anteils der Kohlenwasserstoffe über jenen der polaren Gruppen vorherrscht. Es scheint daher, daß die Vergrößerung der Länge der Alkylgruppe der Ester die Stabilität des „leeren" Gitters erhöht, wie auch vorauszusehen ist.

[4]) G. Natta und R. Rigamonti, Rend. Ac. Naz. Lincei (6) **5**, XXII, 342 (1935).

[5]) Müller, Proc. Roy. Soc., Ser. A **120**, 437 (1928).

Zusammenfassung.

Die monomolekularen Filme der Ester der Zerotinsäure zeigen die charakteristische Erscheinung des fortschreitenden Verschwindens der Oberflächenspannungen. Der Vergleich der charakteristischen Punkte der Kurven für die Kompressibilität führt zu der Hypothese einer instabilen „leeren" Kristallform, bei welcher jedes Molekül das Doppelte jenes Flächenraumes bedeckt, welche es bei normaler Kristallstruktur, die durch weitere Kompression erreicht wird, einnimmt. Diese doppelt so großen Flächen beobachtet man bei niedrigen Oberflächenspannungen, und man kann sie auf die Existenz eines Gitters zurückführen, in welchem in jeder Elementarzelle das Zentralmolekül fehlt. Dies wird wahrscheinlich durch die Stellung der Alkylgruppe des Esters möglich gemacht, welche die Stellung einer Kette einnimmt. Diese Stellung hängt von der Orientierung des Moleküls durch die hydrophile Gruppe und der hydrophoben Alkylgruppe ab. Bei weiterer Kompression findet eine Verschiebung der Moleküle statt, wobei ein Teil der hydrophilen Gruppen unter Bildung eines Gitters vom Paraffintypus aus der Oberfläche des Wassers entfernt wird. Schließlich wurden noch die Filme von Äthylstearat, Zerotinsäure und Palmiton verglichen. Während das Äthylstearat keine besondere Erscheinung zeigt, erleiden die Zerotinsäurefilme eine Auflockerung, die auf die Verschiebung der Ketten und der Bildung eines paraffinartigen Gitters zurückzuführen ist. Das Palmitin ist nur sehr wenig von einem Paraffin unterschieden.

*Aus dem Chemisch-physikalischen Laboratorium der königl. Universität Genua, Italien.**)

Die Entkrustung von Dampfkesseln als Problem der technischen Kolloidchemie.

Von Giorgio Piccardi (Genua, Italien).

(Eingegangen am 9. September 1942)

Von besonderem Interesse für die Kolloidchemie scheinen einige neue Erscheinungen zu sein, deren Wesen noch unklar ist, aber deren Ursachen anscheinend festgestellt werden konnten. Ein englisches Patent (Nr. 391865, 1933) gibt an, daß, wenn das Speisewasser eines Kessels einige Zeit in Kontakt mit Glaskugeln ist, welche ein wenig Quecksilber enthalten und in ständiger Bewegung gehalten werden, es die Eigenschaft gewinnt, keine harten und kompakten Krusten abzulagern. Der größte Teil des Kalks lagert sich im Kessel in Form von Schlamm oder feinstem Sande ab und kann leicht entfernt werden. Auch alte Krusten von Kesselstein werden von so behandeltem Wasser zersetzt und losgelöst. In Italien wird der Entkrustungsapparat nach obigem Patent seit längerer Zeit von der Firma B. D. C. in Florenz als Lizenzinhaber des Patentes für Italien, die heute mit der Firma Pignone assoziiert ist, erzeugt. Alle Teile des Apparates sind italienischen Ursprungs. Der wesentliche Teil und auch der empfindlichste sind die das Quecksilber enthaltenden Glaskugeln, welche nach den speziellen Angaben und Verbesserungen des Verfassers (als Konsulenten der Firma) erzeugt werden. Das englische Patent war auf die experimentelle Tatsache der Erscheinung gegründet, deren Ursachen aber unbekannt geblieben waren. Unter den vielen Hypothesen, die zur Erklärung dieser Erscheinung aufgestellt wurden, ist eine zu erwähnen, welche eine besondere Art von Strahlungen annahm, die von diesen Kugeln ausgehen sollten. Untersuchungen des Verfassers, die im Jahre 1935 begonnen wurden, machen aber wahrscheinlich, daß hier eine besondere Art komplizierter und wenig durchsichtiger Erscheinungen vorliegt, die durch gewisse, in geeigneter Weise polarisierte oder deformierte Dielektrika auf einige Flüssigkeiten (wie Wasser, Nitrobenzol, Anilin, Pyridin usw.) ausgeübt werden. Diese aktivierenden Wirkungen können in den Dielektrika mittels elektrischer, magnetischer und elektromagnetischer Felder hervorgerufen werden, wobei die verschiedensten Anordnungen verwendet werden können.

Im Fall unserer Kugeln wird die Polarisation durch das Losreißen der elektrischen Doppelschicht zwischen Glas und Quecksilber bewirkt. Dieses Losreißen wird durch das Fließen des Quecksilbers infolge der Bewegung der Kugeln hervorgerufen. Es ist von fundamentaler Bedeutung, daß die in der Flüssigkeit induzierten neuen Eigenschaften lange Zeit (d. h. einige Tage), nachdem der Kontakt mit den Kugeln aufgehört hat, bestehen bleiben. Es handelt sich, wie man sieht, um eine Art ganz ungewöhnlicher Wirkungen. Meine Untersuchungen gestatteten mir neue Konstruktionsmodalitäten in die Fabrikation einzuführen und die Apparate der B. D. C. für ihre Zwecke noch geeigneter und wirksamer zu machen. Der italienische Apparat, der in verschiedenen Spezial-Laboratorien zahlreichen und strengen Kontrollen unterworfen wurde, hat diese Prüfung glänzend bestanden und ist sowohl bei der Marine wie bei der Industrie weitverbreitet. Über 200 Einheiten unserer Marine, darunter auch solche mit großer Tonnage, werden seit Jahren mit Hilfe dieses Apparates gereinigt, und viele sind auch bei verschiedenen Industrien in Verwendung. Ende 1941 waren 437 derartige Anlagen mit 712 Apparaten, die insgesamt 25665 Kugeln enthielten, in Verwendung.

Der für industrielle Zwecke konstruierte Apparat besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen Rezipienten aus Metall, der eine Batterie in geeigneter Weise angeordneter Kugeln enthält. Das zur Kesselspeisung bestimmte Wasser durchfließt den Zylinder und bespült die Kugeln. Die Zahl der letzteren wird aus der Menge des Wassers berechnet, das den Zylinder in der Einheit durchfließt. Bei den Marine-Apparaten genügt die Erschütterung, welche durch die Maschinen dem Schiffskörper erteilt wird, um im Quecksilber der Glaskugeln die für die dielektrische Polarisation nötige Bewegung zu erzeugen. Bei den am Lande verwendeten Apparaten wird zur Bewegung des Quecksilbers entweder das Fließen des Speisewassers oder ein ganz kleiner Motor verwendet.

In meiner Eigenschaft als Konsulent der Firma B. D. C. hatte ich Gelegenheit, einige Erscheinungen zu beobachten, die mir hier erwähnenswert scheinen. Ich übergehe die Eigenschaften, welche von den polarisierten Dielektrika induziert werden, um mich nicht vom eigentlichen Zweck der vorliegenden Mitteilung zu entfernen. Ich berichte nur über einige in Industrie-Anlagen beobachtete Erscheinungen, denen ich in einem

*) Übersetzt von J. Matula (Wien).

gewissen Grad auch in meinen Laboratoriums-Untersuchungen begegnet bin.

Bekanntlich ist die Beschaffenheit der Abscheidungen und Krusten, die sich in einem Kessel oder irgendeinem Behälter, in dem Quellwasser zum Verdampfen gebracht wird, sehr verschieden und hängt von einer Menge sowohl physikalischer wie chemischer Faktoren ab. Daraus ergibt sich, daß jeder Einzelfall für sich selbst betrachtet werden muß. Wenn ein Kessel zur Kontrolle mit normalem Wasser und unter gleichen Bedingungen mit aktiviertem Wasser beschickt wird, bilden sich manchmal Schlamm oder Krusten, die aus Kristallen von kohlensaurem Kalk bestehen und in beiden Fällen denselben Kristallhabitus zeigen. Desungeachtet sind die Krusten, welche sich in dem mit aktiviertem Wasser gespeisten Kessel bilden, von geringerer Haftfähigkeit und kleinerer Menge (das nicht haftende Sediment ist reichlicher) und können leichter entfernt werden als in dem Kessel, der mit normalem Wasser gespeist wurde. Es genügt häufig eine einzige Waschung, um die ganze Kruste zu entfernen.

In andern Fällen jedoch, die wahrscheinlich von gewissen physikalischen Bedingungen abhängen, ist der Unterschied im Kristallhabitus sehr groß. Wenn eine solche Differenz besteht, beobachtet man die interessante Tatsache, daß die Kristallisation der aus dem aktivierten Wasser abgeschiedenen Sedimente regelmäßiger und gleichförmiger ist als jene der Ablagerungen aus gewöhnlichem Wasser. Auch in diesem Fall ist die an den Kesselwänden anhaftende Krustenbildung der Menge nach kleiner und leichter entfernbar, wenn der Kessel mit aktiviertem Wasser gespeist wurde. Besser als viele Worte wird das verschiedene Aussehen der aus normalem und aktiviertem Wasser gesammelten Ablagerungen aus den beigegebenen Mikrophotographien ersichtlich. Diese stammen von Materialien, die einem Kessel, der bei der Firma Breda in Mailand in Betrieb ist, entnommen wurden, und aus einem Versuchskessel der Firma Pignone in Florenz.

Wenn diese Wirkung einzig und allein der Aktivierung zuzuschreiben ist, muß man schließen, daß sie wenigstens unter gewissen Bedingungen auf die Fällung und Kristallisation des kohlensauren Kalkes eine, wie ich es ausdrücken möchte, normalisierende Wirkung ausübt. Aber die Verschiedenheit im kristallinen Aussehen, die man im Mikroskop beobachtet, hat zweifelsohne ihren Ursprung im ultramikroskopischen Gebiet, wenn das Kalziumkarbonat in den dispersen Zustand übergeht. Diese Annahme scheint mir durch einige meiner Laboratoriumsversuche gestützt, welche zeigen, daß die Aktivierung auch bei einigen Kolloiden unter Umständen ausgesprochene Wirkung hat, z. B. beim kolloiden Gold.

Wenn man dieses Kolloid durch Reduktion einer Goldverbindung (z. B. mittels Formalin in Gegenwart von Natriumkarbonat) in normalem und aktiviertem Wasser herstellt (wobei natürlich entsprechend gereinigtes Wasser verwendet werden muß), bemerkt man, daß das aktivierte Kolloid im durchscheinenden Licht blauer erscheint als die Kontrolle. Wenn z. B. das Kontrollkolloid unter den gegebenen Bedingungen rubinrot erscheint, zeigt das aktivierte bei gleichen Bedingungen Violettfärbung. Ist die Kontrolle violett, so erscheint die aktivierte Probe blau. Im auffallenden Licht erscheint das aktivierte Kolloid immer durchsichtiger als die Kontrolle. Bekanntlich zeigt das kolloide Gold unter diesen Bedingungen immer eine gewisse gelbliche Trübung. Das bedeutet, daß das aktivierte Kolloid Teilchen besitzt, welche nicht die Feinheit jener des Kontrollkolloids besitzen (daher der blauere Ton), aber daß sie gleichförmiger sind, weil die Menge des grobzerteilten Goldes, welches sich in Suspension befindet, sehr klein ist (daher die größere Durchsichtigkeit). Im Fall des kolloiden Goldes zeigt die Aktivierung Effekte, die sehr wohl vergleichbar mit jenen der Kalkabscheidung in den erwähnten Kesseln sind, d. h. eine größere Gleichförmigkeit in der Teilchengröße und vielleicht auch eine gewisse Abstoßung, welche die Teilchen hindert, grobe Zusammenballungen zu bilden und sich untereinander zu verfestigen. Viel komplizierter sind die Erscheinungen, die wir an andern Kolloiden, z. B. am Arsensulfid, beobachtet haben.

Zusammenfassung.

Es wird ein spezieller Fall der Aktivierung beschrieben, der eine breite Anwendung in der Industrie zur Entfernung des Kesselsteins gefunden hat und der von kolloidchemischem Interesse ist.

Sedimente von Kalk „Pignone“

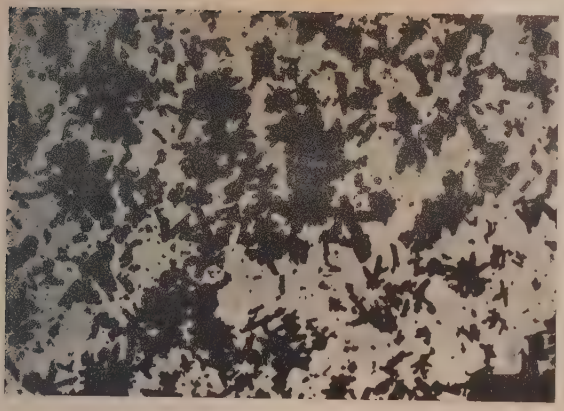


Fig. 1. Normal × 50

Fig. 2. Aktiviert × 50

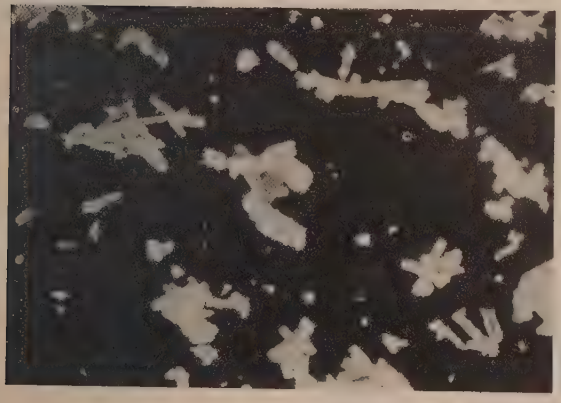


Fig. 3. Normal × 150

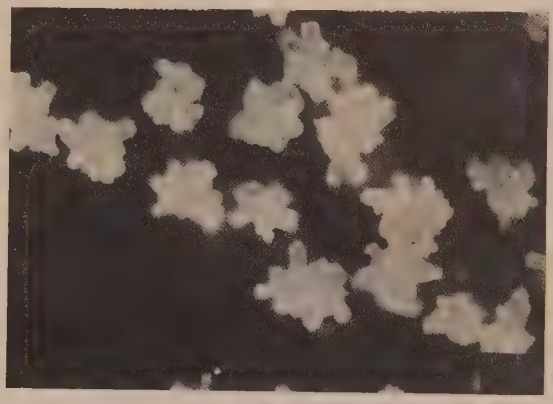


Fig. 4. Aktiviert × 150

Sedimente von Kalk „Breda“

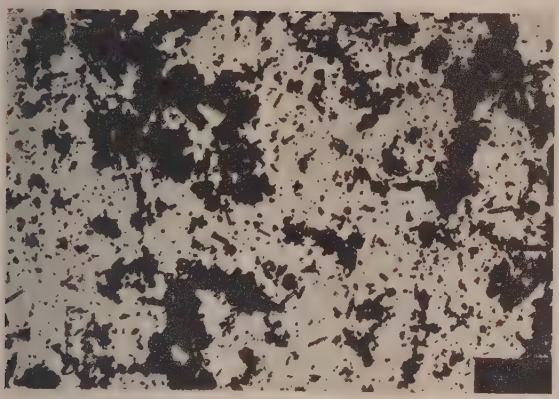


Fig. 5. Normal × 50

Fig. 6. Aktiviert × 50

Fig. 7. Normal × 500

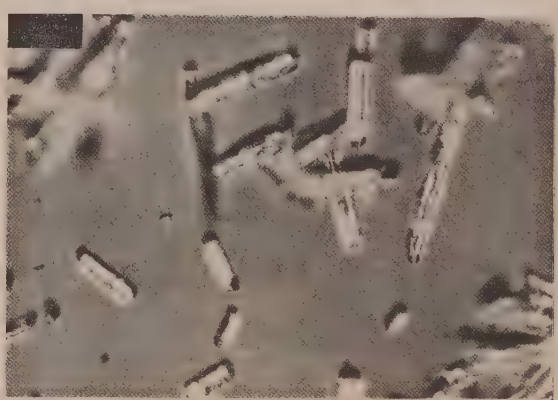


Fig. 8. Aktiviert × 500

Aus dem Chemischen Institut der königl. Universität Lubiana, Italien.

Studien über Pflanzenkolloide, XLVII.

Säurehydrolyse jodkolorimetrisch differenzierter Stärkesubstanzen.

Von M. Samec und M. Dermelj (Lubiana, Italien).

(Eingegangen am 10. Juli 1942)

Auf Grund zahlreicher kolloidchemischer Merkmale schlossen wir, daß Stärkesubstanzen, welche sich in ihrer Jodfarbe unterscheiden, voneinander strukturchemisch unterschieden sein müßten[1]). Die verschiedenen zur Überprüfung dieser Annahme unternommenen Arbeiten haben die Richtigkeit der Idee dargetan[2, 3, 4]); sie wurde in neuester Zeit auch von anderen Forschern angenommen und experimentell gestützt[5, 6, 7]).

Ausgehend von dem Gedanken, daß bei Vorhandensein verschiedener struktureller Bindungen auch der Verlauf der Säurehydrolyse Unterschiede erkennen lassen könnte, haben wir schon vor längerer Zeit den Verlauf solcher Spaltungen an den einzelnen beim Druckkochen des Kartoffelamylopektins hintereinander erhaltenen Solen verfolgt[2]). Wenn auch mit 0,5 normaler Schwefelsäure bei 80° C erhaltene Zahlenwerte für die zeitliche Änderung des Reduktionsvermögens und der optischen Drehung bei allen beobachteten Solen sehr nahe aneinander lagen, wurden schon damals gewisse Unterschiede beobachtet. Sole, welche vornehmlich Erythrosubstanzen enthielten, wie zum Beispiel das Sol III und Sol IV[1]), zeigten anfangs ein größeres Reduktionsvermögen als die Amylosen-Sole (Sol I und II), doch stieg während der Hydrolyse das Reduktionsvermögen der letzteren Sole rascher an als das der ersteren, so daß man den Eindruck gewann, es bestünde bei den Erythrokörpern eine gewisse Reaktionshemmung.

In einem gewissen Widerspruche mit diesen Beobachtungen stand die Angabe von Freudenberg[8]), daß in der Säurehydrolyse zwischen den Amylosen und dem Amylopektin kein Unterschied feststellbar ist. Aus diesem Grunde überprüften wir die seinerzeitigen Messungen, und zwar mit 0,5proz. H_2SO_4 bei 80° und mit 50proz. Schwefelsäure bei 40° C an Amylosen, Erythroamylosen, an der Erythrogranulose und am Amylodextrin Meyer.

Die beiden ersteren erhielten wir aus Kartoffelstärke durch Druckkochen und Elektrodekantieren. Die Amylosen wurden nach 1stündigem Kochen eines 3proz. Kleisters bei 120° und Entfernen des Amylopektins gewonnen, die Erythroamylosen resultierten im Sol IV und V nach je 2stündigem Druckkochen des Amylopektins[1]).

Zur Darstellung der Erythrogranulose wurde nach G. A. van Klinkenberg Lintnerstärke mit β-Amylose hydrolysiert. Das Enzym wurde nach Blom-Bak-Braae aus Gerste bereitet und nach dem Wijsmann'schen Diffusionsversuch auf die Einheitlichkeit überprüft. Die mit Azeton ausgefällte Erythrogranulose zeigte anfangs ein starkes Reduktionsvermögen (16,76 Proz. T. M. W.); nach 5maligem Umfällen mit Alkohol der Endkonzentration von 60 Proz. resultierte ein Präparat vom Reduktionsvermögen 0,67 T.M.W. Die spezifische Drehung betrug $\alpha_D = 190{,}5$ bis $191{,}5°$.

Das Amylodextrin Meyer wurde genau nach den Angaben des Autors dargestellt. Wir arbeiteten mit Portionen von je 1 kg, aus welchen je 250 g Rohdextrin erhalten wurde. Dieses wurde 3mal mit Azeton und 5mal mit Alkohol umkristallisiert. Die optische Drehung, welche anfangs $\alpha_D = 186$—$187°$ betrug, stieg beim Umkristallisieren auf $\alpha_D = 194°$. Aus 4 kg Stärke resultierten 6 g Dextrin, dessen charakteristische Merkmale sich beim Umkristallisieren nicht mehr änderten.

Zur Ausführung der Hydrolyse mit der 0,5-normalen Säure wurden gleiche Teile der passend verdünnten Säure und Lösung der Stärkesubstanz auf die Reaktionstemperatur (80° C) gebracht, gemischt, sofort die für die erste Messung notwendige Portion abgezogen und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Vom Augenblick der Mischung bis zur Ausführung der Messung sind 3—5 Minuten verflossen.

---

[1]) M. Samec und M. Blinc, Kolloid-Beih. **30**, 163 (1930).
[2]) M. Samec, Kolloid-Beih. **33**, 103 (1931).
[3]) M. Samec und E. Waldschmidt-Leitz, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **203**, 16 (1931).
[4]) M. Samec und K. Hess, zit. in M. Samec, Kolloid-Beih. **51**, 359 (1940), und zwar Seite 429.
[5]) K. Myrbäck und B. Oertenblad, Skand. Arch. Physiol. **80**, 334 (1938).
[6]) K. H. Meyer, M. Wertheim und P. Bernfeld, Helv. chim. acta **23**, 865 (1940).
[7]) K. Myrbäck und K. Ahlborg, Biochem. Z. **307**, 70 (1940).
[8]) K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Boltz und G. Steinbrunn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1510 (1930).

Für die Hydrolyse mit 50proz. Säure wurden die beiden Flüssigkeiten auf 0° C abgekühlt und nach dem Mischen sofort auf 40° C gebracht. Der Anfangswert wurde nach Erreichen der Temperatur bestimmt (1 Minute nach dem Mischen).

Das Reduktionsvermögen wurde nach Auerbach-Bodländer gemessen und auf Glukose gerechnet. Es entspricht 1 ccm einer $^1/_{10}$ n Jodlösung 9,005 mg Glukose oder 18,01 mg Maltose.

Die Sole waren 0,5- bis 0,6proz., die Konzentration sank nach der Mischung mit Säure auf 0,25 bis 0,30 Proz.; in 10 ccm — welche Menge für eine Reduktionsbestimmung verwendet wurde — waren also 0,02 bis 0,03 g organische Substanz enthalten. Die genaue Menge derselben wurde sowohl durch die Trockengehaltsbestimmung der Ausgangslösung als auch titrimetrisch nach totaler Hydrolyse ermittelt. In den folgenden Tabellen führen wir unter a den Anfangsgehalt der Mischung, unter x den umgesetzten Anteil (als Glukosewert), unter α_D den Drehungswinkel an.

Die Tabellen I—VI bestätigen die Angaben von Freudenberg, daß im Verlauf der Säurehydrolyse bei den einzelnen Stärkesubstanzen keine größeren Unterschiede wahrzunehmen sind. Das optische Drehungsvermögen nimmt anfangs langsam, später rascher ab, der Gang ist bei allen untersuchten Substanzen ein analoger. Das Bild ändert sich jedoch, wenn man den Gang der nach der Gleichung monomolekularer Reaktionen gerechneten Reaktionskonstante betrachtet. Es liegt an der Hand, daß dieser Wert im Verlauf der Hydrolyse nicht konstant bleiben kann, weil ja die Reaktion nicht monomolekular ist. Die Art, wie diese Konstante variiert, ist jedoch bei den

Tabelle I. Amylo-amylosen.
$T = 80°$, $^1/_1$ n H_2SO_4, $a = 0{,}02944$,
$$k = \frac{1}{t} \cdot \log_{10} \frac{a}{a-x} \cdot 2{,}302585.$$

t	Proz. Spaltung	α_D	x	$k \cdot 10^3$
0	0	180,3		
15	4,62	175,2	0,00136	3,13
30	9,48	170,1	0,00279	3,31
45	14,05	165,0	0,00414	3,36
60	18,35	161,6	0,00540	3,37
90	26,25	153,0	0,00774	3,39
120	33,65	146,3	0,00990	3,41
150	40,90	141,2	0,01205	3,51
180	48,90	134,4	0,01440	3,73
185	50,00	132,7	0,01472	3,74
240	62,70	125,8	0,01845	4,10
300	76,40	110,5	0,2250	4,81

Tabelle II. Amylo-Amylosen.
$T = 80°$, $^1/_2$ n H_2SO_4, $a = 0{,}03165$.

t	Proz. Spaltung	x	$k \cdot 10^4$
250	15,35	0,00486	6,67
500	27,30	0,00864	6,38
750	36,95	0,01170	6,15
1000	46,60	0,01477	6,28
1250	56,30	0,01780	6,61
1500	64,25	0,02035	6,87
1750	71,70	0,02270	7,22
2000	78,70	0,02490	7,73
2250	84,30	0,02670	8,25
2500	85,65	0,02708	8,79

Tabelle III. Amylo-Amylosen.
$T = 40°$, 50proz. H_2SO_4, $a = 0{,}03061$ (in 10 ccm)

t	Proz. Spaltung	α_D	x	$k \cdot 10^4$
0		203,3		
60	1,47	214,4	0,00045	2,46
120	2,94	207,0	0,00090	2,48
240	5,88	190,4	0,00180	2,53
360	7,33	188,4	0,00261	2,47
690	12,30	181,6	0,00477	2,45
1200	25,90	168,2	0,00792	2,49
1530	31,80		0,00972	2,49
1800	35,90		0,01099	2,47
2100	40,55		0,01242	2,47
2700	48,80		0,01495	2,48
3030	52,90		0,01620	2,48
3480	58,15		0,01782	2,50
4260	66,20		0,02025	2,54
4680	68,90		0,02105	2,48
4908	71,80		0,02195	2,53
5520	76,10		0,02330	2,59
5760	78,20		0,02395	2,64
6120	79,50		0,02430	2,58
7080	84,10		0,02575	2,60

Tabelle IV. Erythro-Amylosen.
$T = 40°$, 50proz. H_2SO_4, $a = 0{,}03160$.

t	Proz. Spaltung	α_D	x	$k \cdot 10^4$
0		187,7		
60		185,0		
1035	19,10		0,00603	2,05
1500	25,07		0,00792	1,92
2400	37,35		0,01180	1,95
2940	43,30	122,0	0,01368	1,93
3550	50,00		0,01580	1,95
3840	53,00	103,5	0,01675	1,97
4380	57,90	96,4	0,01830	1,98
5220	64,90	87,7	0,02050	2,00
5820	67,25	77,2	0,02125	1,92
6840	70,60	66,6	0,02230	1,79
7260	72,15	63,1	0,02280	1,76
8220	74,35	63,1	0,02350	1,66
10050	78,30		0,02475	1,52
11430	79,10		0,02500	1,37

Tabelle V. Erythro-Granulose.
$T = 40^0$, 50proz. H_2SO_4, $a = 0{,}02880$.

t	Proz. Spaltung	x	$k \cdot 10^4$
0			
120	2,19	0,00063	1,84
240	4,38	0,00126	1,86
480	7,19	0,00207	1,55
840	13,75	0,00396	1,76
1380	21,57	0,00621	1,76
1860	29,40	0,00846	1,86
2280	35,62	0,01025	1,92
2820	42,55	0,01225	1,96
3500	50,00	0,01440	1,98
4760	63,80	0,01830	2,10
6180	76,80	0,02195	2,32
7080	82,95	0,02390	2,50

Tabelle VI. Amylo-Dextrin Meyer.
$T = 40^0$, 50proz. H_2SO_4, $a = 0{,}2650$.

t	Proz. Spaltung	$(\alpha)_D^{20}$	x	$k \cdot 10^4$
0		192,1		
120		192,1		
180	4,08	190,2	0,00108	2,31
300	6,79	190,2	0,00180	2,34
480	10,86	188,2	0,00288	2,39
720	15,96	184,3	0,00423	2,41
1260	27,20	174,5	0,00720	2,51
1800	36,75	160,8	0,00973	2,54
2660	50,00	137,0	0,01325	2,60
2820	52,30	131,4	0,01385	2,62
4260	69,30	107,8	0,01835	2,76
4740	73,75	98,4	0,01955	2,82
5585	80,15	93,5	0,02125	2,90
6540	85,30	86,2	0,02260	2,93
7560	89,30	78,4	0,02365	2,95
9900		70,5		
11550		66,6		

hier studierten Produkten sehr verschieden[9]) (Fig. 1).

Die Konstante bleibt bei der Hydrolyse der Amylosen zunächst längere Zeit praktisch konstant, um dann deutlich anzusteigen; bei den Erythro-Amylosen sinkt sie nach anfänglicher Konstanz stark ab, bei der Erythro-Granulose aber nimmt sie anfangs langsam, später ausgiebiger zu.

Dieser Gang der Reaktionskonstante steht nun im guten Einklang mit dem Bilde, welches wir uns heute von der Struktur der einzelnen Stärkesubstanzen machen: Die Amylosenmoleküle werden von einer Kette α—1—4-glukosidisch gebundener Glukosereste gebildet; für die Erythro-Amylosen gilt das von K. H. Meyer entworfene Verzweigungsschema, wie es Fig. 2 zeigt, die Erythrogranulose aber entsteht aus dem Amylopektin beziehungsweise aus den Erythroamylosen dadurch, daß die β-Amylase die Seitenzweige „abbeißt" (Fig. 3). K. H. Meyer und P. Bernfeld[10]) sowie K. Myrbäck und K. Ahlborg[11]) haben bewiesen, daß an den Verzweigungsstellen α—1—6-Bindungen vorliegen.

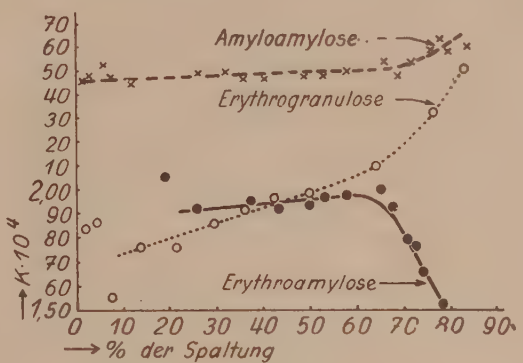


Fig. 1. Änderung der Reaktionskonstante während der Hydrolyse mit 50 Proz. H_2SO_4 bei 40° C.

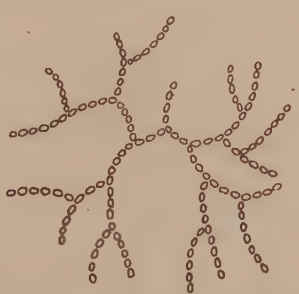


Fig. 2. Strukturschema der Erythroamylosen.

Fig. 3. Strukturschema der Erythrogranulose.

[9]) M. Samec und M. Dermelj, Gaz. chim. ital. **72**, 145 (1942).

[10]) K. H. Meyer und P. Bernfeld, C. R. Soc. phys. et hist. nat. Geneve **57**, 92 (1940).

[11]) K. H. Myrbäck und K. Ahlborg, Biochem. Z. **307**, 70 (1940).

Bei der Hydrolyse der Amylosen entstehen zunehmend kleinere Teilchen, welche sich immer mehr der Maltose nähern. Da die Hydrolysenkonstante dieses Zuckers größer ist als die der Spaltung α—1—4-glukosidischer Bindungen in der Amylose, ist es verständlich, daß man bei dieser Stärkesubstanz einen Anstieg der Hydrolysengeschwindigkeit beobachtet.

Im Falle der Erythro-Amylose werden die α—1—4-Bindungen hydrolysiert, und es häufen sich die von den Zweigstellen stammenden schwerer spaltbaren α—1—6-Bindungen an: die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab.

Umgekehrt steht es mit der Erythrogranulose: hier finden sich zahlreiche endständige α—1—6-Bindungen neben dem Gros der α—1—4-Bindungen vor. In dem Maße, in welchem die ersteren gespalten werden, schwindet der schwerer hydrolysierbare Anteil aus der Molekel, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu, sie steigt aber ähnlich wie bei den Amylosen auch wegen der Näherung an die Maltosehydrolyse an.

Von diesem Gesichtspunkte aus deckt also auch die Säurehydrolyse Verschiedenheiten zwischen den jodkolorimetrisch differenzierten Stärkesubstanzen auf, und zwar in einer Weise, welche vorzüglich zu dem heute geltenden Strukturbilde der Stärkesubstanzen paßt.

Zusammenfassung.

1. Im Rahmen der Versuche, Unterschiede zwischen den jodkolorimetrisch differenzierten Stärkesubstanzen zu finden, wurde neuerlich die Säurehydrolyse derselben studiert.

2. Im Verlaufe dieser Hydrolyse ändert sich das Reduktionsvermögen und die optische Drehung aller untersuchten Produkte in einer kaum unterschiedlichen Weise.

3. Deutliche Unterschiede ergeben sich jedoch, wenn man den Gang der Reaktionskonstante für monomolekulare Reaktionen verfolgt. Bei den Amylosen nimmt nach anfänglicher Konstanz diese Konstante zu, bei den Erythro-Amylosen nimmt sie ab, bei der Erythro-Granulose steigt sie anfangs langsam, später rasch an.

4. Diese Befunde lassen sich durch Vergleich der Hydrolysengeschwindigkeiten der Maltosebindung in der Maltose, der α—1—4-Bindung in längeren Ketten und der α—1—6-Bindung gut verstehen.

Aus dem Laboratorium für Mikrobiologie der königl. Universität Lubiana, Italien.

Versuche zur Anreicherung des Mazeransenzyms.

Von M. Blinc (Lubiana, Italien). (Eingegangen am 29. Juli 1942)

Über die Gewinnung von Enzymlösungen aus Kulturen von Bacillus macerans berichten uns E. B. Tilden und C. S. Hudson[1, 2]). Die genannten Forscher zogen den Bazillus auf Kartoffelbreinährböden bei 38° C und filtrierten darauffolgend die Kulturen durch ein N-Berkefeld-Filter. Die so gewonnene Enzymlösung verflüssigte Kartoffelkleister und führte zur Bildung der typischen Schardinger-Dextrine, wobei der Reaktionsverlauf im Kleister viskosimetrisch verfolgt werden konnte.

Im hiesigen Laboratorium wurde die Enzymgewinnung aus Kulturen von Bacillus macerans längere Zeit bearbeitet und durch zweijährige ununterbrochene Untersuchungen mit einigen gut anwendbaren Erfahrungen bereichert[3]). Wie diese Versuche zeigen, ist zur Enzymgewinnung ein besonderer Wert auf gesunde und starke Bazillusstämme zu legen. Kommt es zu Degenerationserscheinungen — sei es in mikologischer Hinsicht (Form, Größe, Wachstum), sei es im Hinblick auf die physikochemischen Eigenschaften des gärenden Substrates, ist begreiflicherweise eine befriedigende Enzymanreicherung nicht mehr zu erwarten.

Kräftige Mazeransstämme hängen vor allem von einem richtig gewählten Substrat ab. Wir empfehlen den Bazillus vorerst nach K. Freudenberg[4]) abwechselnd je 10 Tage auf Fleischwasser, Kartoffelkeilen und auf Kartoffelbrei bei 38° C zu ziehen. Nach etlichen Wochen ist der Stamm, welcher fortwährend mikroskopisch zu beobachten ist, soweit gestärkt, daß man ihn

[1]) E. B. Tilden und C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2900 (1939).

[2]) Fast gleichzeitig erhielten K. Freudenberg, E. Schaaf, G. Dumpert und T. Plaetz [Naturwiss. **27**, 850 (1939)] Schardinger-Dextrine aus Stärke unter Benutzung bakterienfrei filtrierter Mazerans-Kulturen.

[3]) M. Blinc, Arch. Mikrobiologie **12**, 183 (1941).

[4]) K. Freudenberg und R. Jakobi, Liebigs Ann. **518**, 103 (1935).

dauernd nur auf Kartoffelbreinährböden mit Kreidezusatz bei 45° C ziehen kann. Die weiteren Überimpfungen werden nach Eintreten des optimalen Schäumens (das ist nach 4—7 Tagen) vorgenommen. Um einer Schwächung der Kultur bei sehr langer Versuchsführung vorzubeugen, empfiehlt es sich, nach 2—3 Monaten eine Parallelkultur auf Bouillon oder auf Kartoffelkeilen zu ziehen und von diesen die Arbeit mit Kartoffelbrei fortzusetzen[5]).

Bei solchen Dauerversuchen machten wir die merkwürdige aber höchst wichtige Feststellung, daß gute Mazeransstämme nur auf Nährböden erhalten bleiben, welche aus gesunden und richtig alten Kartoffelknollen bereitet wurden. Letztere sollen weder zu jung noch zu alt sein (am besten 1—4 Monate) sie sollen weder verwundet noch ausgetrocknet oder eingefroren sein. Die Größe 6 Knollen je Kilogramm ist empfehlenswert. Im Oktober oder November jeden Jahres begonnene Kulturen lieferten prachtvoll wachsende Mazeransstämme und äußerst aktive Enzymlösungen. Später wurden die Kulturen schwächer, degenerierten und in den Monaten April und Mai konnten wir nur sehr schwache Kulturen mit kleiner freier Enzymmenge ziehen[6]). Um diese Zeit stören auch Infektionen die Arbeit sehr (Tabelle I).

Tabelle I.

Aktivitäten von Mazerans-Enzymlösungen in verschiedenen Monaten[7]).

Monat	t	Amylase-Einheiten
November	3072	0,0326
November	1734	0,0577
Dezember	1872	0,0534
Dezember	1038	0,0964
Dezember	384	0,2603
Januar	936	0,1086
Januar	2820	0,0355
Februar	4008	0,0250
Februar	4596	0,0218

Zur Enzymgewinnung sind die Kulturen im Zeitpunkt des maximalen Schäumens abzustellen. Man bedeckt sie zweckmäßigerweise sofort mit einer Schicht Toluol. Nun wird die Flüssigkeit 20 Minuten oder mehr bei einer Tourenzahl von 1500 Touren je Minute zentrifugiert. Es scheidet sich ein fester Bodensatz ab, eine sonstige Trennung der trüben Flüssigkeit — etwa in mehrere Schichten — war nicht zu erreichen, die Flüssigkeit war von oben nach unten zunehmend trüber. Sie wurde ohne weitere Behandlung ultrafiltriert. Kollodiumfilter erwiesen sich nicht als zweckmäßig, gut bewährten sich hingegen de Haënsche Filter. Die Filtration geht nur langsam von statten; es ist wichtig, daß man sie zu Ende führt, das heißt, die ganze Flüssigkeit durch das Filter bringt, bevor man die Enzymlösung weiter benutzt. Es sind nämlich die anfangs durchlaufenden Anteile viel weniger aktiv als die später filtrierenden, so daß man zu einer durchschnittlichen Charakterisierung der Lösung unbedingt das ganze Ultrafiltrat zusammenmischen muß.

Die de Haënschen Membranen sind bloß 3—4mal gut zu brauchen; auch bei den N-Berkefeld-Filtern, mit welchen wir auch gearbeitet haben, kommt es leicht zu Stauungen. Aus diesem Grunde ist bei fortlaufender Arbeit für eine genügende Anzahl von Filtern Sorge zu tragen. Die Verhältnisse bei der Ultrafiltration illustriert die Tabelle II.

Tabelle II.

Aktivität der Enzymlösungen bei der Ultrafiltration.

Enzymlösung	t	Amylase-Einheiten
Unfiltrierter Teil . . .	1850	0,052
1. Filtrat	4992	0,02
2. Filtrat	4596	0,022
Gemischte filtrierte Flüssigkeit	1872	0,053

Bei Verwendung von Berkefeld-Filtern bleibt immer ein unfiltrierter Rest zurück. Seine Aktivität ist groß, so daß man bei nicht völliger Filtration erhebliche Enzymmengen verliert.

Dauern die Versuche eine ganz kurze Zeit, so kurz also, daß eine nennenswerte Vermehrung der in der Lösung vorhandenen Bazilluskeime nicht in Betracht kommt, kann man die gut auszentrifugierte Flüssigkeit ohne die Ultrafiltration verwenden. Vergleiche nur zentrifugierter und ultrafiltrierter Lösungen ergaben in außerordentlich zahlreichen Messungsreihen für beide eine fast gleiche Aktivität.

[5]) Es empfiehlt sich sehr, die Kartoffelbreinährböden mit Kreidezusatz vor der Beimpfung auf 45° vorzuwärmen, da man dadurch das Greifen der Impfmasse beschleunigt.

[6]) Diese merkwürdige Erscheinung könnte vielleicht durch einen zeitlichen Wechsel von Wuchsstoffen bedingt sein, welche ähnlich wie die Askorbinsäure mit zunehmendem Alter der Kartoffel abnehmen würden.

[7]) Über die quantitative Bestimmung der Enzymaktivität vgl. S. 128, Fußnote 8.

Beim Altern geht ein Teil der Enzymaktivität verloren, auch wenn man die Lösungen mit Toluol nach Tunlichkeit vor Infektionen schützt (Tabelle III).

Tabelle III.

Änderung der Enzymaktivität beim Altern.

Alter der Lösung:	Enzymaktivität in Amylase-Einheiten:
2 Tage	0,1089
8 Tage	0,0577
25 Tage	0,0326

Wir konnten uns wiederholt überzeugen, daß Infektionen selbst die Aktivität anfangs nicht beeinflussen.

Bei unseren Anhäufungsversuchen kamen wir schon zu recht erheblichen Enzymaktivitäten. Der Saccharosewert war häufig sehon in etwa 6 Minuten erreicht, was einer Aktivität von $V = 0{,}26$ Amylaseeinheiten entspricht. Wir konnten uns überzeugen, daß eine gewisse Orientierung über die Wirksamkeit der Lösungen schon auf Grund der Farbe möglich ist: die gut wirkenden Ultrafiltrate sind gelb bis lichtbraun.

Eine weitere Konzentrierung gelingt durchs Einfrieren. Man erhält bei etwa —6° C eine Eismasse, deren größerer Teil lichtgrün, ein geringer Anteil aber dunkelgrün gefärbt ist. Beim Auftauen wird die letztere zuerst flüssig, später taut der lichtere Eisanteil. Das Enzym ist im dunkleren Eisanteil angereichert. Dies sieht man besonders deutlich beim fraktionierten Ausfrieren. Die in der Tabelle IV angeführten Zahlen wurden erhalten, indem man während des Gefrierens die jeweils noch flüssige Phase abtrennte, weitergefrieren ließ und so fort, bis die ganze Lösung auf 4 Eisanteile verteilt war. Nach den Auftauen bestimmten wir die Farbe und die Aktivität der Lösung.

Tabelle IV.

Anreicherung des Enzyms durch Ausfrieren.

Nr. der Fraktion	Aussehen	t	Amylase-einheiten
1	farblos	6050	0,0165
2	lichtgelb	2352	0,0415
3	lichtgrün	1248	0,0805
4	dunkelgrün	858	0,1165

In der bereits erwähnten früheren Mitteilung haben wir gezeigt, daß man durch Alkoholfällung das Enzym auch im festen Zustande erhalten kann. Die im Gange befindliche Arbeit soll die Bedingungen festlegen, unter welchen feste Dauerpräparate ohne Einbuße der Aktivität hergestellt und aufbewahrt werden können.

Zur Messung der Enzymaktivität diente uns eine 3proz. Lösung von Kartoffelstärke, welche $^1/_2$ Stunde auf 120° erhitzt worden war. Sie wurde mit der zu prüfenden Flüssigkeit versetzt (10 g Stärkelösung auf 45° C vorgewärmt und 1 ccm Enzymlösung) und bei 55° stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit wurde die Viskosität im Ostwald'schen Viskosimeter geprüft. Aus der Ausflußzeit berechneten wir im Anschluß an J. Blom, A. Bak und B. Braae[8]) die Amylaseeinheiten nach der Formel

$$V = \frac{1000}{t \cdot v},$$

in welcher t die Zeit bedeutet, welche notwendig ist, um die Ausflußzeit der Stärkelösung auf die Ausflußzeit einer 50proz. Saccharoselösung zu drücken, und v die verwendete Enzymmenge (ccm Enzymlösung).

Zusammenfassung.

Es wurden die Umstände studiert, unter welchen es möglich ist, enzymreiche Ultrafiltrate aus Kulturen von Bacillus macerans zu erhalten. Es zeigte sich, daß man kräftige Mazeransgärungen am leichtesten in den Wintermonaten erzielt. Bei der Ultrafiltration gehen die enzymreichen Anteile in einem späteren Filtrationsstadium durch die Membrane. Während des Gefrierens gehen diese als letzte in die Eismasse über, so daß man durch fraktioniertes Auftauen eine wesentliche Anreicherung des Enzyms erzielen kann. Durch Alkoholfällung erhält man Trockenpräparate, deren Herstellung und Aufbewahrung derzeit studiert wird.

[8]) J. Blom, A. Bak und B. Braae, Z. physiol. Chem. **250**, 103 (1937).

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Über den Lösungszustand von Hochpolymeren.

II. Assoziation und Solvatation bei Azetylzellulose.

Von Muneo Takei (Tokio, Japan, z. Z. Leipzig).

(Eingegangen am 24. August 1942)

1. Die Eigenschaften der Lösungen von Hochpolymeren werden nicht nur bestimmt durch Molekulargewicht und Molekülgestalt, sondern auch durch Assoziation und Solvatation. Letztere Faktoren spielen eine nicht minder große Rolle für das Verhalten dieser Stoffe in ihren Lösungen. Ein weiterer Aufschluß über die bis jetzt noch unbekannte Kenntnis des molekularen Feinbaues der lyophilen Kolloide ist daher aus dem Wesen der Solvatation und Assoziation in Flüssigkeiten zu erhoffen. Es wurden deshalb diese Größen auch bereits durch verschiedenartige Messungen z. B. viskosimetrisch, osmotisch, röntgenographisch und durch Fällungstitration usw. ermittelt, um den Lösungszustand und damit die Bindung des Lösungsmittels an den gelösten Stoff verständlich zu machen. Insbesondere hat die Solvatation, also die Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel, große Bedeutung für die Viskosität der Kolloide. So ist z. B. nach Fikentscher und Mark[1]) die Solvatation als Hauptursache der hohen Viskosität der Kolloide anzusehen. Nach F. Eirich und H. Mark[2]) sind die lyophilen Kolloide in ihrer Lösung stark solvatisiert und in eine große Flüssigkeitshülle gepackt. Auch andere Forscher haben auf Grund der Ergebnisse osmotischer Messungen auf eine starke Solvatation hingewiesen.

Im Gegensatz zu diesen Vorstellungen wird von anderer Seite eine weniger starke (wahre bzw. primäre) Solvatation angenommen. In unserer früheren Arbeit[3]) über die dielektrische Untersuchung von Azetylzellulose wurde die an Azetylzellulose gebundene Lösungsmittelmenge ermittelt. Es ist hierbei gezeigt worden, daß eine bestimmte Menge von Lösungsmittelmolekülen von Azetylzellulose fest gebunden werden können[4]). Auch auf Grund röntgenographischer[5]) oder thermochemischer Messungen[6]) ist dies schon festgestellt worden. Wichtig ist zu vermerken, daß nach diesen Untersuchungsmethoden nur der Lösungsmittelanteil ermittelt wird, der sich in unmittelbarer Nähe der Teilchen befindet und damit von diesen festgebunden ist. Es werden dagegen nicht erfaßt die Lösungsmittelanteile, die infolge der sterischen Lage der Hauptvalenzketten zueinander immobilisiert sind. Obwohl die in dieser Weise ermittelte wahre Solvatation der Hochpolymeren in Lösungsmitteln bereits verschiedentlich in Betracht gezogen worden ist und ein wichtiger Faktor für die Viskosität ihrer Lösungen sein kann, ist es jedoch kaum anzunehmen, daß sie bei einer starken Viskositätserhöhung einer lyophilen kolloiden Lösung eine entscheidende Rolle spielt. Um das charakteristische Viskositätsverhalten zu erläutern, müßte man die erheblich dickere Solvatschicht um die Teilchen[7]), die Immobilisierung der Flüssigkeit innerhalb (intramizellare Solvatation) oder zwischen den Teilchen (intermizellare Solvatation) berücksichtigen. Es kann allgemein angenommen werden, daß die Anziehungskräfte, die das Lösungsmittel binden, mit der Entfernung abnehmen, ohne daß eine scharfe Grenze vorliegt. Daher wäre es auch schwer sich vorzustellen, daß eine große Menge von Flüssigkeit im Sinne der wahren Solvatation von den Teilchen gebunden werden kann. Die Immobilisierung dagegen ist keine Flüssigkeitsbindung im energetischen Sinne. Die intra- und intermizellare Solvatation steht meines Erachtens bei der Betrachtung der Viskositätsanomalien lyophiler Kolloide daher im Vordergrunde des Interesses. Auch Wo. Ostwald[8]) hat bei Betrachtung der Solvatation das Vorhandensein der rein mechanisch durch Immobilisierung eingeschlossenen Flüssigkeit sowie die Erscheinung, die auf einer Sekundärstruktur der gelösten Stoffe beruht, in Betracht gezogen.

Das Problem ist jedoch noch immer nicht genügend geklärt. Wollte man sich eingehender damit beschäftigen, um damit den Lösungszustand von Hochpolymeren klarzumachen, so wäre es zweckmäßig, die Viskosität von dem Ge-

[1]) H. Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).

[2]) F. Eirich und H. Mark, Hochmolekulare Stoffe in Lösung, Erg. exakt. Naturwiss. **15** (1936).

[3]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **94**, 312 (1941).

[4]) H. Erbring und M. Takei, Kolloid-Z. **96**, 336 (1941).

[5]) K. Heß, C. Trogus und T. Tomonari, Z. physik. Chem., Abt. B **16**, 351; **17**, 2, 241 (1932).

[6]) S. Liepatoff und S. Preobraschenskaja, Kolloid-Z. **68**, 324 (1934).

[7]) H. Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929) sowie I. Sakurada, Kolloid-Z. **64**, 195 (1933).

[8]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **46**, 259 (1928).

sichtspunkte der Lösungsmittelabhängigkeit aus einmal ausführlicher zu betrachten.

2. Unlängst wurden von Takei und Erbring[9]) Viskositätsmessungen an Azetylzelluloselösungen in verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. Azeton, Dioxan, Methylglykolazetat, Milchsäureäthylester, Essigsäureanhydrid, Anilin und Dichloressigsäure ausgeführt. Die Autoren haben gezeigt, daß die von Philippoff und Heß vorgeschlagene 8. Potenz-Formel in einigen Fällen zur Auswertung der Ergebnisse nicht immer genügt, sondern daß in diesen Fällen die Abweichung der $[\eta]$-Werte von dieser Gleichung in einem deutlichen Gang mit der Konzentration besteht. Dabei wurde eine Zusatzkorrektur zur 8. Potenz-Formel eingeführt und die nichtkonstanten $[\eta]$-Werte dadurch konstant gemacht. Sie lautet:

$$\left.\begin{aligned} \eta_r &= \left(1 + \frac{[\eta]'}{8}\, c\right)^8 \\ \frac{1}{[\eta]'} &= a\,c + \frac{1}{k} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Hierbei bedeuten: η_r = relative Viskosität; c = Konzentration (g/100 g); $[\eta]'$ = Philippoff-Heßsche Konstante; a, k = charakteristische Konstanten.

Hierbei wurde angenommen, daß die a-Werte eine Art „Gestrecktheits-" oder „Gestaltsfaktor" darstellen und die k-Konstante eine Materialkonstante ist. Die Anwendbarkeit dieser erweiterten Gleichung wird in einer kommenden Arbeit eingehender geprüft werden. Im folgenden seien die beiden Konstanten bei der Erklärung des Lösungszustandes genauer betrachtet.

a) k-Konstante.

In einer früheren Arbeit von Takei und Erbring[10]) wurde die Änderung der k-Werte mit dem Molekulargewicht z. B. der Polymeren der ω-Hydroxydekansäure und des Polystyrols gezeigt. Dabei wurde ein linearer Anstieg von k mit dem Molekulargewicht der Polymeren erhalten. Die k-Werte stellen damit zugleich ein Maß für das Teilchenvolum dar.

Um auf diese viskosimetrische „Voluminosität"[11]) näher einzugehen, haben Takei und Erbring auch die k-Werte von Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und gezeigt, daß sie von der Art des Lösungsmittels stark abhängig sind. Die Ergebnisse werden in Tabelle I nochmals zusammengefaßt.

Tabelle I. k- und a-Werte von Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	a-Werte	k-Werte
Dichloressigsäure . . .	0,014	1,80
Essigsäureanhydrid . .	0,013	1,43
Anilin	0,012	1,32
Milchsäureäthylester. .	0,0055	1,29
Methylglykolazetat . .	0	1,26
Dioxan*	0	1,19
Azeton	0	0,91

* Die Konstanten sind ergänzend neu gemessen worden.

Untersucht man die k-Werte von Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln, so erhält man, wie Tabelle I zeigt, je nach dem Lösungsmittel verschiedene Größen. Die k-Werte in Dichloressigsäure sind z. B. doppelt so groß als in Azeton, so daß sie nicht streng genommen als „charakteristische Konstante" für Azetylzellulose angesehen werden können[12]). Wie man hieraus erwarten kann, ergeben auch die limes $\frac{\eta_{sp}}{C}$-Werte in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Größen[13]). H. Staudinger[14]) selbst fand eine solche Lösungsmittelabhängigkeit der limes-Werte und deutete sie als Resultat der Verschiedenheit der Solvatation.

Er schlug deshalb vor, daß ein möglichst gutes Lösungsmittel für einen betreffenden Stoff benutzt werden soll, wenn nach der Staudingerschen Gleichung das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bestimmt werden soll. Weiter behauptet er, daß die hohe Viskosität der Hochpolymeren nur auf der Länge der Moleküle beruht und daß eine stärkere Solvatation der Makromoleküle nicht anzunehmen sei. Nach seiner Annahme hat man sich also eine kolloide hochmolekulare Lösung nicht anders vorzustellen als eine lange Moleküle enthaltende niedermolekulare Lösung. Seine von diesem Standpunkte aus durchgeführten zahlreichen Versuche, die zu einem eingehenden Studium dieser Gruppe organischer Kolloide geführt haben, sind jedoch nicht widerspruchslos hinzunehmen. Bekanntlich besitzt nämlich eine hochmolekulare kolloide Lösung

[9]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. 95, 207 (1941).
[10]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. 95, 322 (1941).
[11]) Siehe z. B. H. L. Bredée, Kolloid-Z. 79, 31 (1937).
[12]) Siehe z. B. W. Philippoff und K. Heß, Z. physik. Chem., Abt. B 31, 237 (1936); Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 639 (1937).
[13]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. 101, 59 (1942).
[14]) H. Staudinger und W. Heuer, Z. physik. Chem., Abt. A 171, 129 (1934).

einen viel komplizierteren und variableren Lösungszustand im Vergleich zu einer niedermolekularen, die z. B. monomolekular gelöst ist. Im allgemeinen ist dieser Unterschied auf den Einfluß der Solvatation und Assoziation der Kolloide in ihren Lösungen zurückzuführen. Wollte man diese Unterschiede näher aufzeigen, so wäre es nötig, das Verhalten der niedermolekularen Lösungen mit dem der hochpolymeren viskosimetrisch zu vergleichen.

In Tabelle II und III sind die Ergebnisse der viskosimetrischen Messung von Glukose und Rohrzucker, die als Bezugssystem gewählt werden, zusammengestellt. Hierbei sind die Daten von Powell für Glukose[15]) und von Bincer für Rohrzucker[16]) verwandt.

Tabelle II. Viskosität von Glukose (25° C).

Konz. (g/100 g)	η_r	$[\eta]'$	k ($a = -0{,}50$)
9,55	1,307	0,0285	0,0251
18,2	1,770	0,0325	0,0251
26,0	2,49	0,0372	0,0252
32,8	3,72	0,0436	0,0254
39,5	5,85	0,0500	0,0251
45,4	9,85	0,0590	0,0251
			0,0251

Tabelle III. Viskosität von Rohrzucker (25° C).

Konz. (g/100 g)	η_r	$[\eta]'$	k ($a = -0{,}45$)
20	1,909	0,0336	0,0258
40	5,8174	0,0492	0,0260
60	49,19	0,0836	0,0257
			0,0258

Aus den Tabellen ergibt sich, daß k nur wenig ansteigt, obgleich das Molekulargewicht (Molekularlänge) fast doppelt so groß geworden ist.

Der unterschiedliche Gang der k-Werte mit dem Molekulargewicht bei niedermolekularen und hochpolymeren Stoffen wird in Fig. 1 schematisch dargestellt. Zum Vergleich werden die Ergebnisse der viskosimetrischen Untersuchung der polymeren ω-Hydroxydekansäuren in symmetrischem Tetrachloräthan mit eingezeichnet[17]).

Wie man aus Fig. 1 erkennt, nehmen die k-Werte bei Hochpolymeren mit dem Molekulargewicht unvergleichlich stärker zu als bei Niedermolekularen. Wollte man diese experimentelle Tatsache verständlich machen, so wäre es zweckmäßig die beiden Lösungszustände in verschiedener Weise darzustellen. Die ausgesprochene Zunahme der k-Werte bei Hochpolymeren weist darauf hin, daß sowohl Solvatation wie Assoziation in ihren Lösungen auftreten. Diese können verschieden sein je nach den Lösungsmitteln. Die Hochpolymeren können somit in ihrer Lösung als stark oder schwach solvatisierte sowie als stark oder schwach assoziierte Teilchen je nach dem Lösungsmittel auftreten. In einer neueren Arbeit über die Titrationsfällbarkeit von Azetylzellulose zeigten Takei und Erbring[18]), daß die Lösung in Dichloressigsäure, die den größten k-Wert besitzt, am schwersten fällbar und die einen kleineren k-Wert besitzende Lösung in Azeton, Dioxan und Methylglykolazetat am leichtesten fällbar ist. Daher liegt der Gedanke nahe, daß die Azetylzellulose um so weniger assoziiert ist, je größer die Solvatation ist. Nach unserer Auffassung hat die Lösung von Azetylzellulose in Dichloressigsäure die größte „Voluminosität". Diese Tatsache würde darauf hinweisen, daß die Größe der viskosimetrisch ermittelten Voluminosität und damit der k-Wert von der beträchtlich großen Solvatation beeinflußt werden muß. Der k-Wert wird daher nicht nur durch die wahre Solvatation allein bestimmt, sondern in ihm ist auch der Immobilisierungseinfluß mit enthalten.

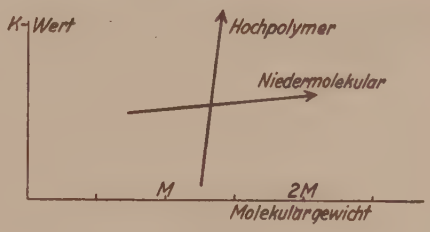


Fig. 1

Es ist auch bei niedermolekularen Lösungen der Fall, daß in ihren konzentrierten Lösungen Assoziation auftritt. Bei Hochpolymeren kann jedoch eine Flüssigkeitsimmobilisierung bereits in sehr verdünnter Lösung vorliegen. Diese Erscheinung bei Kolloiden ist ein grundsätzlicher Unterschied im Vergleich zu Nichtkolloiden.

Wenden wir uns in diesem Zusammenhang kurz der Molekulargewichtsbestimmung nach Staudinger zu. Staudinger nimmt an, daß Hochpolymere in ihren Lösungen molekular gelöst sind und das Molekulargewicht nach seiner Gleichung ohne Berücksichtigung der Solva-

[15]) Powell, J. chem. Soc. **105**, 1 (1914).
[16]) Bincer, Kolloid-Z. **59**, 82 (1932).
[17]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **95**, 322 (1941).

tation und Assoziation bestimmt werden kann. Da Azetylzellulose sich im allgemeinen jedoch nicht molekular, sondern übermolekular löst, ist diese Methode für die Bestimmung des Molekulargewichts bei Azetylzellulose nicht anwendbar.

b) a-Wert.

Takei und Erbring zeigten den Zusammenhang der a-Werte mit den dielektrisch ermittelten festgebundenen Lösungsmittelanteilen in verschiedenen Lösungsmitteln, also der wahren Solvatation, wobei sich ein linearer Verlauf zeigte, wenn die a-Werte auf der Ordinate und die Solvatationszahl auf der Abszisse aufgetragen werden. Wenn die wahre Solvatation geringer wird, wird die Neigung zur Assoziation größer. Aus dem Zusammenhang der a-Werte mit der wahren Solvatation ergibt sich daher, daß die Assoziationsmöglichkeit der gelösten Teilchen von diesem abhängig ist, derart, daß die einen größeren a-Wert besitzende Lösung weniger assoziiert sein würde. Diese Vorstellung stimmt mit den Ergebnissen der Fällungstitration überein. Wenn die Flüssigkeit in die Teilchen der Hochpolymeren eindringt und damit die zwischenmolekulare Kraftwirkung in der Lösung schwächt, wird der a-Wert größer infolge der groß werdenden Möglichkeit der wahren Solvatation, und in der Lösung bilden sich lockere und größere Molekülverbände. Diese lockeren Verbände enthalten wegen ihrer räumlichen Unregelmäßigkeiten mehr immobilisierte Flüssigkeit. Damit wird es verständlich, daß in den meisten Fällen die a-Werte mit den k-Werten proportional zunehmen. Entsprechend der zugrunde gelegten Vorstellung des Lösungszustandes wäre daher anzunehmen, daß der a-Wert als ein Faktor der wahren Solvatation, der unregelmäßigen Anordnung der Hauptvalenzketten in den Teilchenverbänden und der Menge der zwischen den Teilchen immobilisierten Flüssigkeit betrachtet werden kann.

3. Beziehung des $\frac{\mu^2}{\varepsilon \cdot \sigma}$-Faktors zu der Assoziation und Solvatation von Azetylzellulose.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung[18]) ist die Löslichkeit von Azetyl- sowie Nitrozellulose mit dem physikalischen Faktor $\frac{\mu^2}{\varepsilon \cdot \sigma}$ (μ = Dipolmoment, ε = Dielektrizitätskonstante, σ = Oberflächenspannung) der Lösungsmittel verknüpft worden. So löst sich z. B. Azetylzellulose in Lösungsmitteln mit kleinen $\frac{\mu^2}{\varepsilon \cdot \sigma}$-Werten. Damals wurde bei der Diazetylzellulose nur über die Beziehung zwischen der Löslichkeit und dem Lösungsgebiet in bezug auf die $\frac{\mu^2}{\varepsilon \cdot \sigma}$-Werte berichtet und das im Lösungsgebiet selbst angetroffene Verhalten der Azetylzelluloselösung weniger hervorgehoben. Im folgenden wird dieses Problem vom Standpunkt der Assoziation und Solvatation betrachtet. Hierzu sei bemerkt, daß sich mit der von Takei und Erbring aufgestellten $\frac{\mu^2}{\varepsilon\sigma}$-Funktion eine interessante Gesetzmäßigkeit über das Verhalten der Lösung feststellen läßt.

Zusammenfassend werden die bisher untersuchten wichtigeren Ergebnisse in einer Tabelle vergleichend dargestellt. Tabelle IV zeigt diese Ergebnisse.

Tabelle IV. Zusammenhang der a-, k- und γ^*-Werte (Fällbarkeit) mit der $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Funktion von Azetylzellulose in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

	$\frac{\mu^2}{\varepsilon\sigma} \cdot 10^3$	a	k	γ^* Fällbarkeit (Benzol)
Dioxan	—	0	1,19	0,17
Azeton	15,4	0	0,91	0,23
Methylglykolazetat	16,5	0	1,26	0,17
Milchsäureäthylester	14,5	0,0055	1,29	0,63
Anilin	8,6	0,012	1,32	0,58
Essigsäureanhydrid	11,9	0,013	1,43	0,60
Dichloressigsäure	6,0	0,014	1,80	>0,80

Tabelle IV ist graphisch zusammengefaßt in Fig. 2. Aus Tabelle und Figur geht hervor, daß die a-, k- und γ^*-Werte mit der Funktion $\frac{\mu^2}{\varepsilon \cdot \sigma}$ unmittelbar verknüpft sind. Die Assoziation und Solvatation von Azetylzellulose ist von dieser physikalischen Größe des Lösungsmittels ab-

[18]) M. Takei, Kolloid-Z. 98, 312 (1942).

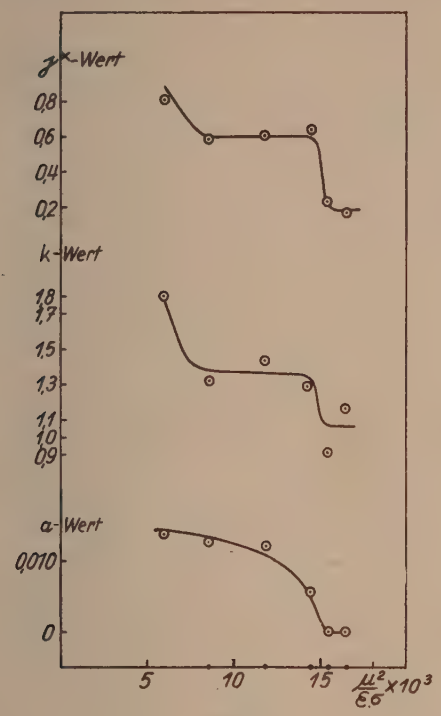


Fig. 2

hängig. So löst sich Azetylzellulose in einem kleinen Lösungsgebiete der $\frac{\mu^2}{\varepsilon \cdot \sigma}$-Werte zu höher solvatisierten und schwach assoziierten Teilchen auf. Dagegen findet man in einem größeren Gebiete z. B. in Azeton oder Methylglykolazetat stärkere Assoziation und geringere Solvatation, wobei die Lösungen entsprechend kleinere a- und k-Werte besitzen. Ordnet man die hier angewandten Lösungsmittel nach der Größe der $\frac{\mu^2}{\varepsilon \cdot \sigma}$-Werte, so folgt hieraus, daß das kolloidchemische Verhalten innerhalb einer Gruppe in erster Näherung gleichgesetzt werden kann. Bei der Lösung von Azetylzellulose in Dichloressigsäure ist die infolge Solvatation bedingte Teilchengröße größer als die in den anderen Gruppen, während nur eine geringere Assoziation auftritt. Dieser Befund ist nicht nur für die wissenschaftliche Frage, sondern auch für die Technik von Bedeutung.

Nimmt man an, daß „bessere" Lösungsmittel stärker in die Teilchen einzudringen vermögen, so folgt, daß das Lösungsmittel mit dem kleinen $\frac{\mu^2}{\varepsilon \cdot \sigma}$-Wert, z. B. Dichloressigsäure, „gut" ist. In diesem Sinne wird die bisher allgemein verbreitete Annahme nicht für richtig gehalten, die besagt, daß das Lösungsmittel um so besser sei, je niedriger die Viskosität der Lösung ist.

4. Im vorangehenden Abschnitt ist die Solvatation und Assoziation der Azetylzellulose in verschiedenen organischen Lösungsmitteln diskutiert worden. Zum besseren Verständnis der obenerwähnten Auffassung wird anschließend über den Einfluß von entassoziierend wirkenden Flüssigkeiten berichtet. Vor einiger Zeit haben Erbring und Mitarbeiter[19]) Stabilitätsuntersuchungen an Hochpolymeren, u. a. auch an Azetylzellulose, bei Zufügung polarer Nichtlöser durchgeführt. Es wurde dabei beobachtet, daß kleinere Alkoholkonzentrationen sich verhalten, als wirkten sie entassoziierend.

Vor kurzem hat auch E. Steurer[20]) die Veränderung der Assoziation von Äthylzellulose bei Zusatz einer polaren Flüssigkeit studiert. Gemäß der von ihm durchgeführten osmotischen und viskosimetrischen Untersuchungen verschiebt sich in diesem Falle das Gleichgewicht zwischen Mehrfach- und Einfachmolekülen der Äthylzellulose zugunsten der Einfachmoleküle. Um diese Tatsache bei Azetylzellulose zu prüfen, wurde die Änderung der a- und k-Werte der Azetylzellulose-lösung in Azeton bei Zusatz eines polaren Nichtlösers untersucht. Als Nichtlöser wurde Methanol verwandt. Das Methanol wurde nach dem vollkommenen Auflösen in Azeton zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle V und Fig. 3 auf S. 134 enthalten.

Wie man aus Tabelle und Figur sieht, steigen die a- und k-Werte nach Zusatz geringer Mengen Methanol zunächst stark an, um dann bei weiterem Zusatz bis zum Flüssigkeitsgemisch von 50 Proz. Azeton und 50 Proz. Methanol wieder abzunehmen. Der Nichtlöser übt somit auf die Solvatation und Assoziation der Azetylzellulose in Azeton einen großen Einfluß aus. Ein weiterer Zusatz von Methanol (vom Maximum ab, siehe Fig. 3) ruft in Übereinstimmung mit den Befunden von Erbring und Steurer eine Verschiebung von Mehrfachmolekülen zu weniger assoziierten Molekülverbänden hervor. So löst sich Azetylzellulose in Azeton mizellar und bei Zusatz einer geringsten Menge des polaren Nichtlösers nimmt zunächst die wahre Solvatation zu (a-Werte). Zugleich steigen auch die k-Werte. Bei weiterer Zufügung von Methanol treten die ent-

[19]) H. Erbring und K. Wenstöp, Kolloid-Z. **85**, 346 (1938); H. Erbring, Kolloid-Z. **90**, 257 (1940).

[20]) E. Steurer, Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 1, 16 (1941).

Tabelle V. Einfluß des polaren Nichtlösers (Methanol) auf die a- und k-Werte von Azetylzellulose.

Azeton (ccm)	Methanol (ccm)	Konz. (g/100g)	η_r	k
100	0	1	2,385 $a=0$	0,92
		3	12,734	1,00
		5	37,607	0,92
		7	123,35	0,94
		9	353,92	0,96
				0,95
96,1	3,9	1,03	3,292 $a=0,044$	1,32
		2,80	10,469	1,11
		4,86	38,924	1,20
		6,79	105,14	1,29
				1,23
80	20	1,86	5,553 $a=0,03$	1,09
		3,31	14,441	1,06
		4,51	31,095	1,09
		6,08	67,962	1,10
				1,09
66,7	33,3	1,40	3,645 $a=0,017$	1,02
		2,78	9,753	1,00
		4,03	22,015	1,00
		5,66	59,277	1,00
				1,00
50	50	1,11	2,705 $a=0$	0,96
		2,14	5,934	0,93
		3,32	14,593	0,96
		4,40	28,659	0,95
				0,95
33,3	66,7	0,80	2,183 $a=0$	1,02
		1,67	4,415	0,98
		2,61	8,468	0,94
		3,73	20,229	0,98
				0,98

assoziierenden Kräfte zwischen den Teilchen in Wirkung, und es verringert sich nunmehr die Teilchengröße, wie die Abnahme der a- und k-Werte zeigen. Setzt man mehr Methanol als Azeton zu (66,7 Proz. Methanol), so nimmt die Teilchengröße wieder zu, trotzdem der a-Wert konstant bleibt. Dies weist darauf hin, daß vor dem Fällungspunkt von neuem eine Assoziation der Teilchen auftritt.

H. Erbring und M. Takei[21]) haben vor einiger Zeit dielektrische Untersuchungen der Azetylzellulose in Azeton—Methanol-Gemischen durchgeführt. Hierbei beobachteten sie, daß die Polarisationswerte der Gemische bei Zufügung von Methanol sich verringerten. Vor allem sind

[21]) Siehe Fußnote [4]).

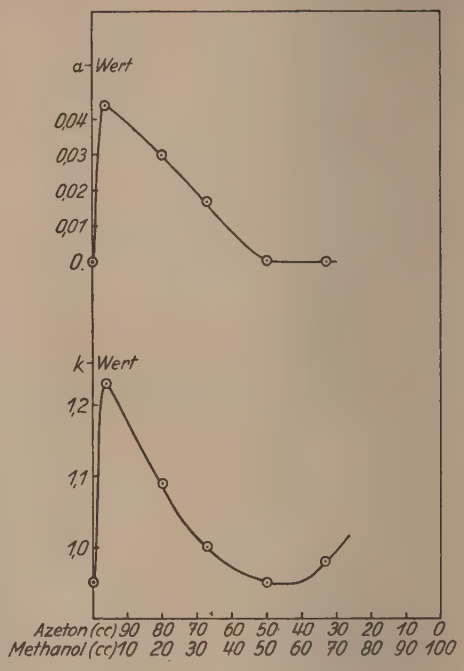


Fig. 3

die Polarisationsverluste bei kleinerer Methanolkonzentration beträchtlich. Bekanntlich kann der Verlust der spezifischen Polarisation als die Folge einer verschieden starken Fixierung von Lösungsmitteldipolen durch den gelösten Stoff angenommen werden. Auch die dielektrischen Ergebnisse zeigen somit, daß bei Zufügung von Methanol die wahre Solvatation zunächst zunimmt, um bei weiterem Zusatz schwächer zu werden. Diese Ergebnisse stehen daher in guter Übereinstimmung mit den oben mitgeteilten viskosimetrischen Befunden.

Fügt man einen unpolaren Nichtlöser, z. B. Benzol, der Azetylzelluloselösung, z. B. in Azeton, zu, so verändert sich der Lösungszustand der Azetylzellulose in anderer Weise. Der a-Wert bleibt der gleiche wie im reinen Lösungsmittel ($a = 0$). Der k-Wert dagegen steigt an. Dies bedeutet, daß im Falle einer Benzolzugabe sofort eine Assoziation der Teilchen eintritt. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, daß sich Azetylzellulose in Azeton übermolekular auflöst. Einzelheiten dieses unterschiedlichen Verlaufs von a und k sind aus Tabelle VI ersichtlich.

Bei Zufügung bis zu 10 Proz. Benzol bleibt $a = 0$, während k von 0,95 auf 1,08 ansteigt. Die Wirkungsweise von Benzol oder anderen unpolaren Nichtlösern ist somit eine völlig verschie-

Tabelle VI. Änderung der a- und k-Werte von Azetylzellulose in Azeton bei Zufügung von Benzol.

Azeton	Benzol	Konz. (g/100 g)	η_r	k ($a = 0$)
90	10	1,121	3,159	1,10
		2,205	7,719	1,06
		5,314	74,125	1,08
				1,08

dene gegenüber der von Methanol oder anderen polaren Nichtlösern.

6. Zusammenfassung.

1. Die Konstanten a und k der Viskositäts-Konzentrations-Gleichung

$$\eta_r = \left(1 + \frac{[\eta]'}{8} c\right)^8$$

$$\frac{1}{[\eta]'} = a c + \frac{1}{k}$$

werden näher betrachtet.

2. Die von Takei und Erbring aufgestellte Funktion $\frac{\mu^2}{\varepsilon \cdot \sigma}$ wird mit den viskosimetrisch ermittelten a- und k-Werten verknüpft. Hierbei wird festgestellt, daß die Funktion bei dem Zustandekommen der kolloiden Lösung eine große Rolle spielt.

3. Der Lösungszustand der Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln wird diskutiert. Je nach der Art des Lösungsmittels löst sich Azetylzellulose mit verschiedenem Lösungszustand, der durch die unterschiedlichen Kräfte der Assoziation und Solvatation verursacht wird.

4. Die Änderung der Assoziation und Solvatation bei Zufügung eines polaren Nichtlösers (Methanol) wie unpolaren Nichtlösers (Benzol) wird studiert.

* * *

Der Verfasser dankt Herrn Professor Wo. Ostwald sowie Herrn Dozent Dr. Erbring für ihre freundlichen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Åbo-Akademie (Åbo, Finnland).

Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen.

VI. Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit (1).

Von P. Ekwall (Åbo, Finnland). (Eingegangen am 20. August 1942)

In der Literatur über die Struktur der Lösungen von Seifen und seifenähnlichen Stoffen werden unsere tatsächlichen Kenntnisse über die Leitfähigkeit der fettsauren Salze oft sehr mangelhaft wiedergegeben. Dies ist um so mehr bedauerlich, da gerade Leitfähigkeitsmessungen an Seifenlösungen zu der ersten Entdeckung der kritischen Konzentration im Jahre 1927 wirksam beitrugen (2) und solche überhaupt als die klassiche Methode, um das Auftreten dieser Erscheinung nachzuweisen, angesehen werden können. Bekanntlich führte die Leitfähigkeitsmethode etwa 6 Jahre später (1933—1936) zu dem Nachweis, daß eine kritische Konzentration auch für andere Paraffinkettensalze charakteristisch ist (3), und kürzlich (1941) ist mit ihrer Hilfe nachgewiesen worden, daß diese Erscheinung in den Lösungen des Salzes sogar einer alizyklischen Säure, der Abietinsäure, auftritt (4). — Auch die Lage der zweiten charakteristischen Konzentration der Seifenlösungen, die der Grenzkonzentration, läßt sich oft (obwohl weniger deutlich als mit vielen anderen Methoden) aus den Leitfähigkeitsbestimmungen ermitteln (2).

In der vorliegenden Arbeit gebe ich eine Zusammenstellung meiner Leitfähigkeitsmessungen an Seifenlösungen wieder, soweit sie die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit beleuchten. Sie stammen aus sehr verschiedenen Zeiten: die ersten wurden schon im Jahre 1924, die letzten im Jahre 1939 ausgeführt. Die Meßresultate wurden zwar schon früher veröffentlicht, in vielen Fällen jedoch nur in gedrängter Form oder in schwer zugänglichen Publikationen. Eine zusammenfassende Darstellung derselben scheint aus den obigen Gründen erforderlich und nicht ohne Interesse zu sein.

Die Meßresultate.

Die Messungen wurden in gewöhnlicher Weise nach der Methode von Kohlrausch unter Anwendung einer Walzenbrücke, eines Stöpselrheostats und eines Telephons ausgeführt. Die Leitfähigkeitsgefäße waren aus Jenaglas mit

vertikalen planparallelen Elektroden. Als Temperaturbäder dienten wassergefüllte, gasgeheizte Thermostaten. Die Seifen wurden aus alkoholischer Natronlauge (aus metallischem Natrium und absolutem Alkohol) und reiner Fettsäure hergestellt. Von den Lösungen wurde im allgemeinen jede Konzentration für sich durch Einwägen der Substanz bereitet. Bei der Untersuchung des Laurats und Myristats wurde dieselbe Lösung bei verschiedenen Temperaturen gemessen, bei der des Palmitats dagegen auch für jede Temperatur eine neue Lösung bereitet. Betreffs näherer Angaben über die Arbeitsweise verweise ich auf meine früheren Publikationen.

In den Tabellen gebe ich die Meßresultate in den meisten Fällen nur als Äquivalentleitfähigkeit wieder. Bloß wenn die spezifische Leitfähigkeit als solche Interesse beanspruchen kann, wird auch sie angeführt. In der ersten Kolumne steht unter c die Äquivalentkonzentration der Seife, unter $\varkappa$ wird die spezifische und unter Λ die äquivalente Leitfähigkeit angeführt. In der letzten Kolumne wird die Eigenleitfähigkeit des Wassers in Prozenten von derjenigen der Lösung, $\varkappa_{aq}$, angegeben.

Tabelle I. Die Leitfähigkeit des Natriumkaprinats bei 20° C (5). (Bei diesen Messungen, welche 1938—1939 ausgeführt wurden, waren mir die Herren Stud. chem. Cl. Franzén und O. Gustafsson behilflich.)

Konzentration c	Äquivalent-Leitfähigkeit Λ	Eigenleitfähigkeit des Wassers $\varkappa_{aq}$ Proz.
0,00037	67,04	2,5
0,00097	64,46	0,99
0,00154	63,77	0,63
0,00207	63,55	0,47
0,00410	62,29	0,24
0,00622	61,07	0,16
0,00887	60,33	0,11
0,00992	59,99	0,089
0,01000	60,11	0,095
0,01240	59,40	0,084
0,01820	59,25	0,064
0,02024	57,81	0,045
0,02910	57,56	0,053
0,03025	56,62	0,041
0,03934	55,46	0,033
0,05160	54,79	0,031
0,05925	53,26	0,023
0,06880	52,85	0,020
0,07013	52,38	0,019
0,08040	51,22	0,017
0,08102	51,68	0,017
0,09964	50,06	0,014
0,1038	49,18	0,011
0,1297	46,23	0,012
0,1497	44,00	0,014
0,1660	42,60	0,0082
0,1992	39,73	0,0090
0,2060	39,49	0,0071
0,2080	39,59	0,0071
0,2491	37,74	0,0075
0,3070	36,22	0,0061
0,3972	34,91	0,0049
0,4987	34,50	0,0040
1,005	31,14	0,0017

Natriumkaprinat.

Die untersuchten Natriumkaprinatpräparate enthielten 11,82 bzw. 11,84 Proz. Na (theoretisch 11,85 Proz.). Die Leitfähigkeit ist bisher nur bei 20° C bestimmt worden. Die Meßresultate werden in Tabelle I wiedergegeben.

Natriumlaurat.

Die Leitfähigkeit der Natriumlauratlösungen ist bei verschiedenen Temperaturen zwischen 17 und etwa 70° C gemessen worden. Zu der Untersuchung bei der erstgenannten Temperatur wurden Lauratpräparate mit 10,32 und 10,37 Proz. Na, zu derjenigen bei höheren Temperaturen ein Präparat mit 10,34 Proz. Na (theoretisch 10,35 Proz.) verwendet. In den Tabellen II und III gebe ich die wichtigsten Daten wieder.

Tabelle II. Die Leitfähigkeit des Natriumlaurats bei 17° C (1924—1925) (2).

Konzentration c	Äquivalent-Leitfähigkeit Λ	Eigenleitfähigkeit des Wassers $\varkappa_{aq}$ Proz.
0,00101	60,7	2,3
0,00105	60,7	2,5
0,00200	58,80	1,2
0,00252	57,72	1,1
0,00403	56,82	0,61
0,00523	56,20	0,55
0,00599	55,43	0,42
0,00750	55,40	0,39
0,00801	54,48	0,32
0,01003	53,85	0,26
0,01045	53,58	0,29
0,01305	53,66	0,20
0,01502	53,20	0,20
0,01607	53,20	0,16
0,02003	52,58	0,13
0,02303	51,85	0,12
0,02607	51,27	0,11
0,02820	50,18	0,10
0,02917	51,00	0,11
0,03206	47,87	0,091
0,03810	44,95	0,093
0,04006	43,17	0,081
0,04054	42,98	0,092
0,05008	38,83	0,072
0,07550	34,20	0,062
0,1043	32,19	0,048

Tabelle III. Die Leitfähigkeit des Natriumlaurats bei Temperaturen zwischen 20° und 50° C (5). (Bei diesen Messungen, welche 1937—1938 ausgeführt wurden, war mir Herr Dipl.-Ing. L. G. Lindblad behilflich.)

c	20°		25°	30°	35°	40°	45°	50°
	Λ	$\varkappa_{aq}$ Proz.	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ
0,000994	65,4	1,5	73,8	82,6	91,5	101,4	111,0	121,3
0,001974	62,34	0,81	70,23	78,61	87,25	96,02	104,7	113,8
0,004004	61,17	0,41	68,77	76,76	85,10	93,37	102,2	111,1
0,005963	60,27	0,28	67,47	73,34	83,60	—	100,6	109,2
0,008105	58,70	0,21	65,95	73,70	—	89,50	97,88	106,4
0,01007	58,66	0,17	65,64	72,97	80,47	88,38	97,30	106,0
0,01398	57,49	0,12	64,55	72,04	79,47	87,18	95,39	103,9
0,01540	57,00	0,11	64,13	71,32	79,10	87,38	95,60	—
0,01797	58,20	0,096	63,97	71,14	78,67	86,40	94,82	103,1
0,02494	55,22	0,073	61,89	68,52	75,89	83,45	91,09	99,49
0,02508	55,34	0,072	61,74	—	—	—	—	—
0,02654	54,88	0,069	61,15	67,92	74,93	82,60	90,24	98,40
0,02795	54,42	0,066	60,43	66,86	73,93	80,98	88,82	—
0,02920	53,80	0,064	59,79	66,29	72,97	80,40	88,55	96,25
0,03399	50,34	0,059	55,91	61,84	68,22	75,12	82,45	90,35
0,04005	46,05	0,054	51,14	56,67	62,70	69,37	76,20	83,65
0,04990	41,80	0,048	46,78	51,82	57,53	63,93	70,33	77,35
0,05520	39,85	0,046	44,61	49,60	55,10	60,88	67,51	74,12
0,09975	33,53	0,029	37,57	42,19	47,15	52,32	57,98	63,75

Natriummyristat.

Die Leitfähigkeit des Natriummyristats ist bei verschiedenen Temperaturen zwischen 17 und 80° C gemessen worden. Das bei 17 und 21° C untersuchte Myristatpräparat enthielt 9,17 Proz. Na, das bei höheren Temperaturen 9,15 Proz. Na (theoretisch 9,19 Proz.).

Tabelle IV. Die Leitfähigkeit des Natriummyristats bei 21° C (1925—1926) (2, 6).

Konzentration c	Äquivalent-Leitfähigkeit Λ	Eigenleitfähigkeit des Wassers $\varkappa_{aq}$ Proz.
0,00053	70,0	3,0
0,00076	67,1	2,6
0,00102	65,4	3,6
0,00152	61,82	1,2
0,00203	61,45	0,95
0,00270	61,08	0,71
0,00304	60,94	1,3
0,00326	60,78	0,59
0,00352	61,97	0,54
0,00362	61,65	0,81
0,00403	60,63	0,48
0,00461	60,82	0,42
0,00536	60,98	0,55
0,00551	60,40	0,35
0,00595	59,75	0,51
0,00601	58,50	0,68
0,00644	59,25	0,31
0,00751	54,94	0,28
0,00825	51,35	0,57
0,00900	50,50	0,26
0,0104	44,94	0,51

Tabelle V. Die Leitfähigkeit des Natriummyristats bei Temperaturen zwischen 35 und 80° C (6). (Bei diesen Messungen, welche 1928 ausgeführt wurden, war mir Herr Stud. chem. B. Otterström behilflich.)

c	35°	48°	58°	65°	80°
	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ
0,00078	114	158	183	209	254
0,00100	110	150	174	194	231
0,00216	88,11	113,6	128,4	146,9	175,8
0,00289	83,00	104,5	123,7	137,3	169,8
0,00374	80,52	100,7	119,5	132,6	163,1
0,00522	77,88	96,24	113,3	126,3	152,8
0,00619	77,91	95,82	113,1	126,3	152,2
0,00803	70,83	90,34	108,6	122,6	152,7
0,01000	64,07	84,66	100,6	114,1	145,7
0,02700	43,88	57,64	70,08	79,75	103,5
0,05000	38,27	50,59	61,01	68,96	88,23
0,08000	35,90	47,39	57,22	64,55	81,31
0,1411	35,19	46,38	55,48	62,53	77,86
0,1893	35,37	47,17	56,01	63,22	78,56

Die Eigenleitfähigkeit des Wassers war in Prozenten der Leitfähigkeit der verdünntesten Lösung bei 35°: 4,8 Proz., 48°: 5,1 Proz., 58°: 5,8 Proz., 80°: 6,4 Proz.

Natriumpalmitat.

Die Leitfähigkeit des Natriumpalmitats ist bei mehreren Temperaturen zwischen 17 und 67° C gemessen worden. Das bei 17° C untersuchte Präparat enthielt 8,32 Proz. Na, das bei höheren Temperaturen untersuchte 8,23 Proz.

Na (theoretisch 8,27 Proz.) (2, 5, 7). (Bei den Messungen bei 25—67° C, welche 1935 ausgeführt wurden, war mir Herr Stud. chem. L. G. Lindblad behilflich.)

Tabelle VI. Die Leitfähigkeit des Natriumpalmitats bei 17° C (1926).

Konzentration c	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$	Eigenleitfähigkeit des Wassers $\varkappa_{aq}$ Proz.
0,00031	$2{,}04 \cdot 10^{-5}$	9,3
0,00051	$3{,}42 \cdot 10^{-5}$	8,2
0,00065	$4{,}59 \cdot 10^{-5}$	4,1
0,00075	$5{,}87 \cdot 10^{-5}$	3,2
0,00086	$6{,}72 \cdot 10^{-5}$	4,1
0,00091	$6{,}99 \cdot 10^{-5}$	2,7
0,00102	$8{,}05 \cdot 10^{-5}$	3,5
0,00150	$10{,}78 \cdot 10^{-5}$	1,8
0,00200	$14{,}7 \cdot 10^{-5}$	1,9
0,00254	$16{,}0 \cdot 10^{-5}$	1,8
0,00302	$15{,}3 \cdot 10^{-5}$	1,8
0,00450	$14{,}3 \cdot 10^{-5}$	1,3
0,00600	$15{,}7 \cdot 10^{-5}$	1,8
0,00749	$16{,}3 \cdot 10^{-5}$	1,7

Tabelle VII. Die Leitfähigkeit des Natriumpalmitats bei 25° C.

c	$\varkappa$	Λ	$\varkappa_{aq}$ Proz.
0,000299	$2{,}04 \cdot 10^{-5}$	68,3	4,6
0,000523	$3{,}73 \cdot 10^{-5}$	71,3	2,5
0,000753	$5{,}53 \cdot 10^{-5}$	73,5	2,4
0,000961	$7{,}69 \cdot 10^{-5}$	79,8	3,7
0,001603	$13{,}64 \cdot 10^{-5}$	85,13	2,0
0,001982	$17{,}34 \cdot 10^{-5}$	87,58	1,6
0,002518	$17{,}8 \cdot 10^{-5}$		1,6
0,004119	$16{,}6 \cdot 10^{-5}$		1,7
0,007310	$17{,}1 \cdot 10^{-5}$		0,76
0,01047	$17{,}8 \cdot 10^{-5}$		0,73

Natriumoleat.

Die Leitfähigkeit des Natriumoleats ist nur bei 17° C gemessen worden. Das untersuchte Präparat enthielt 7,55 Proz. Na (theoretisch 7,56).

Bei den Messungen war es bisweilen schwierig oder sogar unmöglich, konstante Leitfähigkeitswerte zu erhalten. Sobald der Strom eingeschaltet wurde, fing der Widerstand zu sinken an; während der ersten Sekunden sank er schnell, dann langsamer. In einigen Fällen wurde die Leitfähigkeit bald relativ konstant, in anderen setzte sich der Zuwachs fort oder auch schwankte der Leitfähigkeitswert unregelmäßig hin und her. Wenn die Lösung stromlos in dem Leitfähigkeitsgefäß einige Zeit aufbewahrt worden war, war der Widerstand erneut bis zu ihrem ursprünglichen Wert oder bis zu dessen Nähe gestiegen.

Tabelle VIII. Die Leitfähigkeit des Natriumpalmitats bei 35° C.

c	$\varkappa$	Λ	$\varkappa_{aq}$ Proz.
0,000209	$2{,}06 \cdot 10^{-5}$	98,6	5,5
0,000234	$2{,}33 \cdot 10^{-5}$	99,9	3,8
0,000302	$2{,}90 \cdot 10^{-5}$	96,2	3,1
0,000380	$3{,}58 \cdot 10^{-5}$	94,1	2,9
0,000547	$5{,}07 \cdot 10^{-5}$	92,7	3,5
0,000575	$5{,}33 \cdot 10^{-5}$	92,7	1,9
0,000585	$5{,}38 \cdot 10^{-5}$	92,0	2,1
0,000645	$5{,}96 \cdot 10^{-5}$	92,4	2,3
0,000742	$6{,}96 \cdot 10^{-5}$	93,9	1,7
0,00126	$12{,}09 \cdot 10^{-5}$	95,85	1,2
0,00144	$14{,}03 \cdot 10^{-5}$	97,50	1,2
0,00172	$17{,}37 \cdot 10^{-5}$	101,0	0,51
0,00189	$19{,}05 \cdot 10^{-5}$	101,0	0,73
0,00205	$21{,}14 \cdot 10^{-5}$	103,4	0,73
0,00224	$23{,}01 \cdot 10^{-5}$	102,7	0,75
0,00230	$24{,}42 \cdot 10^{-5}$	106,4	0,36
0,00255	$(27{,}5 \cdot 10^{-5})$		0,54
0,00271	$(29{,}6 \cdot 10^{-5})$		0,40
0,00283	$(29{,}8 \cdot 10^{-5})$		0,52
0,00300	$(30{,}0 \cdot 10^{-5})$		0,39
0,00301	$(29{,}2 \cdot 10^{-5})$		0,53
0,00314	$(28{,}9 \cdot 10^{-5})$		0,40
0,00352	$(28{,}3 \cdot 10^{-5})$		0,53
0,00353	$(28{,}2 \cdot 10^{-5})$		0,55
0,00389	$(27{,}3 \cdot 10^{-5})$		0,64
0,00406	$(27{,}1 \cdot 10^{-5})$		1,5
0,00457	$26{,}4 \cdot 10^{-5}$		1,6
0,00548	$26{,}0 \cdot 10^{-5}$		0,68

Tabelle IX. Die Leitfähigkeit des Natriumpalmitats bei 45° C.

c	$\varkappa$	Λ	$\varkappa_{aq}$ Proz.
0,000223	$2{,}50 \cdot 10^{-5}$	114	3,8
0,000350	$3{,}94 \cdot 10^{-5}$	112	2,4
0,000507	$5{,}63 \cdot 10^{-5}$	111,1	1,6
0,000545	$6{,}06 \cdot 10^{-5}$	111,2	2,3
0,000692	$7{,}67 \cdot 10^{-5}$	110,9	1,2
0,000699	$7{,}75 \cdot 10^{-5}$	110,5	1,1
0,000863	$9{,}54 \cdot 10^{-5}$	110,5	1,0
0,000942	$10{,}33 \cdot 10^{-5}$	109,6	0,86
0,00128	$14{,}11 \cdot 10^{-5}$	110,2	1,8
0,00136	$15{,}01 \cdot 10^{-5}$	110,0	0,66
0,00167	$18{,}44 \cdot 10^{-5}$	110,3	1,4
0,00195	$21{,}75 \cdot 10^{-5}$	111,4	1,2
0,00219	$24{,}57 \cdot 10^{-5}$	112,1	0,40
0,00255	$28{,}57 \cdot 10^{-5}$	111,9	0,35
0,00287	$31{,}68 \cdot 10^{-5}$	110,6	0,31
0,00305	$33{,}41 \cdot 10^{-5}$	109,5	0,76
0,00324	$(35{,}6 \cdot 10^{-5})$		0,25
0,00356	$(38{,}3 \cdot 10^{-5})$		0,25
0,00396	$(40{,}4 \cdot 10^{-5}) \rightarrow 34{,}8 \cdot 10^{-5}$		0,34
0,00499	$(43{,}7 \cdot 10^{-5}) \rightarrow 35{,}3 \cdot 10^{-5}$		0,32
0,00603	$(40{,}1 \cdot 10^{-5}) \rightarrow 34{,}8 \cdot 10^{-5}$		0,24
0,00842	$(36{,}2 \cdot 10^{-5})$		0,25

Diese Erscheinung trat vor allem in Seifenlösungen auf, welche irgendeine fein verteilte feste oder kristallinisch-flüssige Substanz enthielten. Sie schien auf die Orientierung der Par-

Tabelle X. Die Leitfähigkeit des Natriumpalmitats bei 52° C.

Konzentration c	Äquivalent-Leitfähigkeit Λ	Eigenleitfähigkeit des Wassers $\varkappa_{aq}$ Proz.
0,000201	131	2,5
0,000308	127	1,2
0,000366	124	1,4
0,000501	122	0,79
0,000545	123	0,98
0,000779	120	0,70
0,000869	121,5	0,87
0,00104	123,3	0,49
0,00120	123,4	0,54
0,00123	124,4	0,40
0,00141	124,0	0,36
0,00144	124,4	0,51
0,00147	123,1	0,34
0,00168	122,0	0,23
0,00169	123,6	0,38
0,00171	122,9	0,29
0,00207	121,9	0,26
0,00214	122,2	0,24
0,00220	121,6	0,34
0,00234	121,0	0,22
0,00263	120,6	0,15
0,00292	116,5	0,24
0,00311	115,1	0,22
0,00328	113,2	0,18
0,00352	104,8	0,22
0,00367	100,9	0,13
0,00406	97,45	0,20
0,00433	92,04	0,12
0,00509	86,18	0,14
0,00734	73,89	0,15
0,01014	66,01	0,12
0,01440	59,10	0,09
0,01859	54,67	0,07

Tabelle XI. Die Leitfähigkeit des Natriumpalmitats bei 57° C.

Konzentration c	Äquivalent-Leitfähigkeit Λ	Eigenleitfähigkeit des Wassers $\varkappa_{aq}$ Proz.
0,000258	142	1,9
0,000319	141	1,7
0,000349	138	1,4
0,000506	135	1,0
0,000553	135	0,91
0,000733	132	0,71
0,000803	130,2	0,65
0,000849	130,9	0,61
0,00107	131,2	0,55
0,00123	131,1	0,62
0,00130	131,6	0,31
0,00143	132,1	0,36
0,00162	131,7	0,32
0,00183	130,6	0,32
0,00215	127,9	0,27
0,00216	129,7	0,36
0,00240	128,7	0,22
0,00252	127,7	0,23
0,00271	126,4	0,29
0,00280	126,2	0,21
0,00313	124,9	0,26
0,00331	121,7	0,16
0,00363	116,3	0,24
0,00406	109,1	0,17
0,00550	91,97	0,15
0,00744	81,53	0,25
0,00965	74,63	0,22
0,01029	72,81	0,20
0,01220	68,78	0,18
0,02054	59,24	0,13

Tabelle XII. Die Leitfähigkeit des Natriumpalmitats bei 67° C.

Konzentration c	Äquivalent-Leitfähigkeit Λ	Eigenleitfähigkeit des Wassers $\varkappa_{aq}$ Proz.
0,000293	157,9	1,5
0,000510	155,3	1,1
0,000599	153,3	0,94
0,000935	153,3	0,70
0,00111	147,8	0,61
0,00120	148,8	0,38
0,00137	149,1	0,63
0,00152	147,2	0,45
0,00202	146,9	0,34
0,00281	145,3	0,32
0,00296	145,4	0,30
0,00329	142,3	0,18
0,00359	137,5	0,14
0,00503	115,4	0,17
0,00689	100,5	0,14
0,01305	80,95	0,09
0,02141	69,93	0,07

tikelchen im elektrischen Wechselfeld zwischen den Elektroden zu beruhen. Darauf deutet die Beobachtung, daß die Lichtbrechung der Lösung zwischen den Elektroden von der der übrigen Lösung abwich. Wenn diese Orientierung durch Anklopfen oder Umschütteln des Gefäßes gestört wurde, stieg der Widerstand. Das beschriebene Phänomen trat desto mehr hervor, je näher die Elektroden einander lagen. Die Verwendung von Leitfähigkeitsgefäßen mit verhältnismäßig großer Widerstandskapazität stellte sich deshalb in vielen Fällen vorteilhaft.

In den Palmitatlösungen trat die obige Erscheinung am deutlichsten hervor. Als z. B. ein Elektrodengefäß mit etwa 15 mm Elektrodenabstand verwendet wurde, trat sie bei 52° C bis zu 0,002-n hinauf nicht auf, von dieser Konzentration bis zu 0,0032-n wurde sie immer stärker, um dann oberhalb 0,0045-n wieder abzunehmen und von etwa 0,006-n ganz zu verschwinden. Gerade in diesem Konzentrationsgebiet tritt eine von sehr feinverteilter saurer Seife verursachte Trübung auf.

Tabelle XIII. Die Leitfähigkeit des Natriumoleats bei 17° C (1924—1925) (2).

Konzentration c	Äquivalent-Leitfähigkeit Λ	Eigenleitfähigkeit des Wassers $\varkappa_{aq}$ Proz.
0,00029	65,1	5,9
0,00035	63,9	5,9
0,00043	61,1	3,8
0,00050	59,7	3,8
0,00056	59,3	3,3
0,00064	59,1	4,0
0,00070	59,7	3,8
0,00078	57,0	2,7
0,00081	57,4	2,7
0,00089	55,6	2,6
0,00102	55,36	2,1
0,00115	54,65	2,5
0,00149	51,29	1,6
0,00201	49,14	5,3
0,00247	46,49	1,3
0,00303	42,86	1,0
0,00348	41,35	1,0
0,00428	38,05	0,92
0,00595	33,86	0,65
0,00634	33,35	0,52
0,00700	31,42	0,67
0,00792	31,53	0,55
0,01000	29,37	0,41
0,01268	27,45	0,24
0,02536	23,60	0,17
0,05073	22,25	0,089
0,10146	21,47	0,046

Es mag noch erwähnt werden, daß, wenn der Strom für längere Zeit eingeschaltet blieb, es sogar eintreffen konnte, daß eine Brücke von zusammengefilzten Partikelchen feinverteilter Substanz zwischen den Elektroden gebildet wurde. Durch diese Anhäufung von Substanz stieg der Widerstand.

Wie besondere Versuche gezeigt haben, bleibt die Leitfähigkeit der verdünnten Seifenlösungen im allgemeinen lange Zeit unverändert (2). Das Gleichgewicht dieser Lösungen stellt sich auch bei Verdünnung oder Temperaturveränderung meist schnell ein. Doch kann es in gewissen Fällen, besonders nach einer Senkung der Temperatur, eintreffen, daß es recht lange dauert, bevor das neue Gleichgewicht erreicht wird. Dies kann z. B. der Fall sein, wenn die Lösung bei höherer Temperatur kristallinisch-flüssige saure Seife enthalten hat und nun unter ihre Umwandlungstemperatur hinab abgekühlt worden ist. Die Umwandlung der erwähnten Substanz in feste saure Seife setzt nämlich oft sehr verzögert ein; bevor diese Umwandlung eingetreten ist, hat die Lösung eine zu niedrige Leitfähigkeit.

Im oberen Teil des untersuchten Konzentrationsgebiets stellt sich das Gleichgewicht bisweilen weniger schnell ein. Wenn eine bei höherer Temperatur bereitete Lösung zu einer niedereren abgekühlt wird, wo sie übersättigt wird, trifft es bisweilen ein, daß die überschüssige Substanz sich nicht sogleich abscheidet, sondern längere oder kürzere Zeit in der Lösung in kolloider Form verteilt bleibt. In einigen Fällen sind solche Lösungen sogar sehr lange haltbar. Ihre Leitfähigkeit ist höher als der Gleichgewichtswert. Sie nähert sich jedoch diesem Wert mit kleinerer oder größerer Geschwindigkeit. Dies mag an folgenden Beispielen erläutert werden. Bei 45° C liegt die Sättigungskonzentration des Natriumpalmitats bei 0,0032-n. Die spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen ist $35 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Es ist jedoch möglich, viel konzentriertere Lösungen herzustellen. So enthielt z. B. eine 0,005-n-Lösung noch 20 Stunden nach dem Abkühlen zu 45° C die überschüssige Substanz in gelöster Form. Die Lösung war klar. Ihre Leitfähigkeit war $43{,}7 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm. Mit der Zeit sank diese bis zum Gleichgewichtswert herunter, wobei das überschüssige Palmitat sich in fester Form abschied. Noch konzentriertere übersättigte Lösungen, die verhältnismäßig stabil sind, können bereitet werden. Bisweilen gelingt es, den Übersättigungszustand durch Schütteln aufzuheben, wobei die Lösung in eine gelartige Masse verwandelt wird. Auch bei 35° C sind derartige übersättigte Lösungen, und zwar zwischen 0,0025-n und 0,0045-n beobachtet worden. In Fig. 1, welche den Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit bei vier Temperaturen zeigt, sind die Übersättigungsgebiete schraffiert.

In den Myristatlösungen sind Übersättigungserscheinungen bei 21° C oberhalb 0,007-n beobachtet worden. Die Leitfähigkeit dieser dickflüssigen Lösungen sinkt sehr langsam. So war z. B. die spezifische Leitfähigkeit der 0,01-n-Lösung 24 Stunden nach der Bereitung $46{,}8 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm; nach 6×24 Stunden war sie bis zu $42{,}5 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm gesunken, aber das Gleichgewicht noch nicht erreicht. Parallel mit der Leitfähigkeitserniedrigung schied sich die überschüssige Substanz aus. — Auch beim Laurat ist ähnliches beobachtet worden. Während die überschüssige Substanz einer 0,3-n-Lösung sich schon nach etwa 2 Stunden bei 17° C abzuscheiden anfing, blieb die 0,1-n-Lösung etwa 18 Stunden lang klar mit konstanter und hoher Leitfähigkeit $336 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm. 6 Stunden später war jedoch schon ein Teil der überschüssigen Substanz abgeschieden und die Leitfähigkeit bis zu $313 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm gesunken. Bei etwas kleinerer Übersättigung ist der metastabile Zustand noch halt-

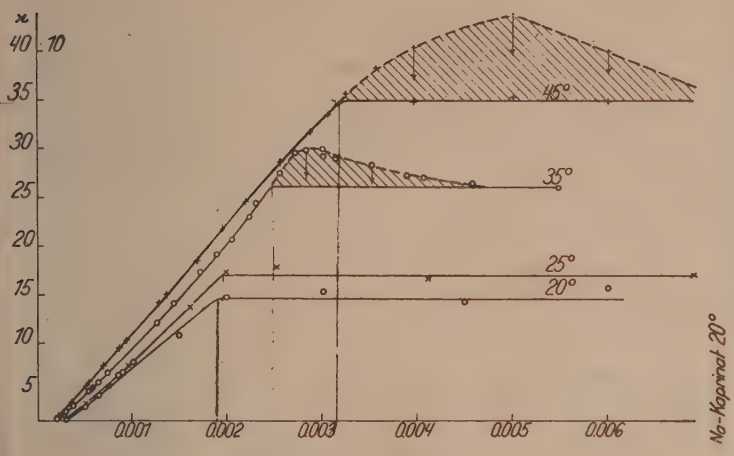


Fig. 1
Die spezifische Leitfähigkeit des Palmitats. Die Gebiete, wo Übersättigung herrscht, sind schraffiert.

barer. Die 0,06—0,07-n-Lösungen können bei 17° C sehr lange unverändert aufbewahrt werden.

Schon früher habe ich die Aufmerksamkeit auf diese Übersättigungserscheinungen und auf den Umstand gelenkt, daß die überschüssige Substanz in Form von sog. Übersättigungskolloid auftritt (6, 8). Soweit unsere bisherigen Erfahrungen reichen, scheint diese Kolloidbildung nur von ungefähr der kritischen Konzentration an nach oben hin sowie bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunkts der betreffenden sauren Seife aufzutreten. Das Vorkommen von verhältnismäßig hochwertigen, durch die Assoziation gebildeten Fettsäureionen scheint somit eine Voraussetzung für ihre Bildung zu sein.

Die Λ—$\sqrt{c}$-Kurven der Seifen.

In Fig. 2—6 gebe ich die Λ—$\sqrt{c}$-Kurven wieder.

Fig. 2 zeigt die Kurve des Kaprinats. Die Lage der kritischen Konzentration bei 0,095 bis 0,1-n tritt deutlich hervor: Oberhalb dieses Punktes fällt die Kurve bis zu etwa 0,02-n steil herab; dann fängt die Äquivalentleitfähigkeit weniger schnell an abzunehmen Unterhalb der kritischen Konzentration ist der Verlauf der Kurve anfangs weniger steil; sie steigt bis zu etwa 0,02—0,01 geradlinig empor, um von hieraus sich nach oben zu biegen. Die Grenzkonzentration des Kaprinats, welche bei 0,021-n liegt, tritt in der Kurve nicht deutlich hervor.

Fig. 3 zeigt den Verlauf der Λ—$\sqrt{c}$-Kurven des Laurats. Bei allen Temperaturen tritt die kritische Konzentration, und zwar bei etwa 0,028-n, deutlich hervor; zwischen 0,028-n und 0,07-n fällt die Kurve steil herab, um dann von etwa der letzten Konzentration an schnell einen weniger steilen Verlauf anzunehmen. Unterhalb der kritischen Konzentration nimmt die Äquivalentleitfähigkeit recht langsam zu, bis etwa die Grenzkonzentration bei 0,006-n unterschritten worden ist. Bei den größten Verdünnungen biegt die Kurve steiler nach oben.

In Fig. 4 werden die Λ—$\sqrt{c}$-Kurven des Myristats bis zu der Konzentration 0,05-n hinauf wiedergegeben. Die kritische Konzentration bei etwa 0,07-n tritt sehr deutlich hervor. Oberhalb von ihr fällt die Kurve bis zu etwa 0,02-n steil herab. Von hieran nimmt die äquivalente Leitfähigkeit mit steigender Konzentration immer langsamer ab. Unterhalb der kritischen Konzentration steigt sie mit der Verdünnung sehr langsam, ja sie ist sogar über eine längere oder kürzere Strecke beinahe konstant. In den größten Verdünnungen steigt die Kurve wieder steil empor. Bei Zimmertemperatur fängt dieses Ansteigen eben bei der Grenzkonzentration 0,0012-n an.

Der Verlauf der Λ—$\sqrt{c}$-Kurven des Palmitats geht aus Fig. 5 hervor. Wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes bei niederen Temperaturen konnten die Messungen erst von 52° C an bis oberhalb der kritischen Konzentration ausge-

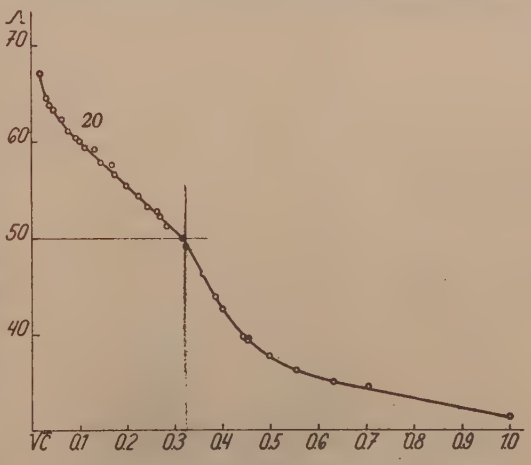


Fig. 2
Die Λ—$\sqrt{c}$-Kurve des Natriumkaprinats. 20° C.

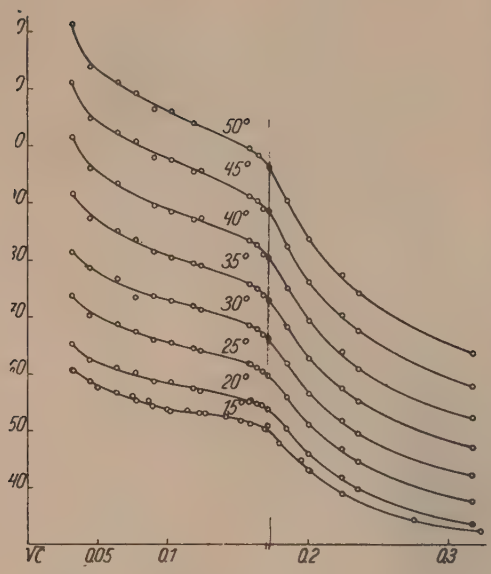


Fig. 3. Λ—$\sqrt{c}$-Kurven des Natriumlaurats.

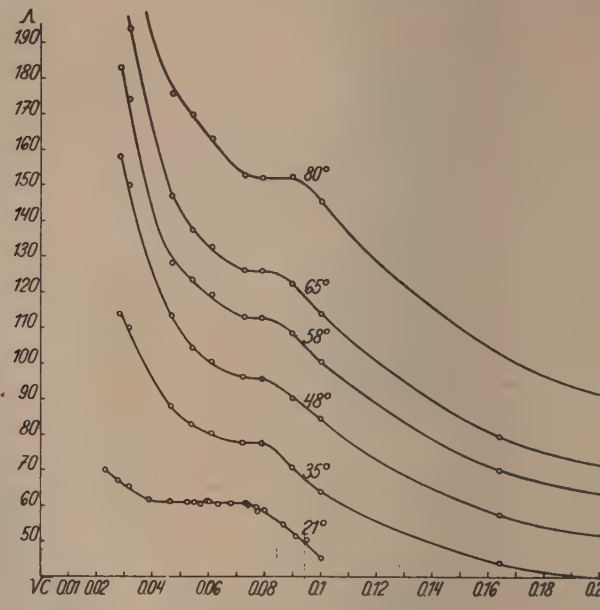


Fig. 4. Λ—$\sqrt{c}$-Kurven des Natriummyristats.

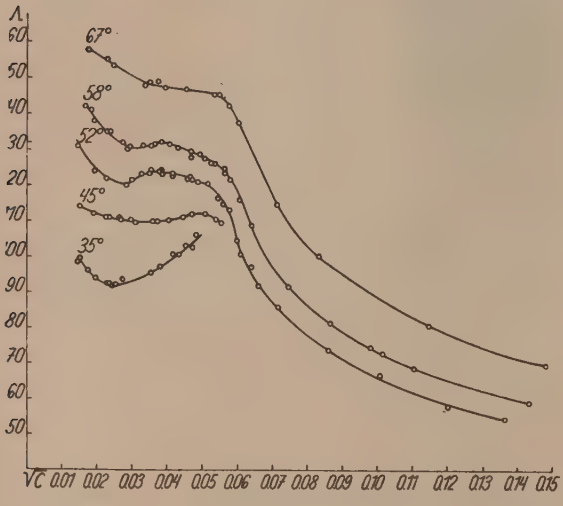


Fig. 5. Λ—$\sqrt{c}$-Kurven des Natriumpalmitats.

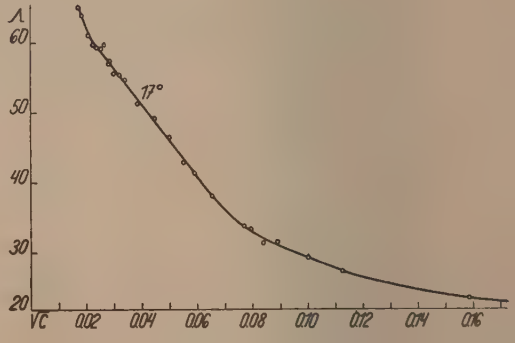


Fig. 6. Die Λ—$\sqrt{c}$-Kurve des Natriumoleats. 17° C.

dehnt werden. Diese Konzentrationsgrenze liegt bei etwa 0,0032-n, und oberhalb von ihr fällt die Kurve außerordentlich steil herab, um aber von etwa 0,007-n an schnell einen weniger steilen Verlauf anzunehmen. Zwischen der kritischen und der Grenzkonzentration, welch letztere bei etwa 0,00025-n liegt, geht die Leitfähigkeitskurve durch ein schwach ausgeprägtes Maximum und Minimum. Unterhalb der Grenzkonzentration sind nur vereinzelte Messungen ausgeführt worden.

In den Leitfähigkeitskurven der Salze sämtlicher gesättigter Fettsäuren macht sich also das Vorkommen einer kritischen Konzentration deutlich bermerkbar. Wenn man anstatt der Konzentrationsabhängigkeit von $\varkappa/c$, diejenige der Größe $\partial\varkappa/\partial c$ graphisch darstellt, treten die kritischen Konzentrationen noch schärfer hervor.

Nicht nur oberhalb der kritischen Konzentration, sondern auch unterhalb dieses Punktes weicht der Verlauf der Leitfähigkeitskurven von dem der Kurven gewöhnlicher 1—1-wertiger Elektrolyte ab. Mit steigendem Molekulargewicht der Fettsäuren werden diese Abweichungen immer größer. Während die Kurve des Kaprinats in diesem Gebiet anfangs linear und recht steil emporsteigt, hat die Kurve des Myristats zum Teil einen horizontalen Verlauf und die des Palmitats sogar ein Maximum und ein Minimum. In den größten Verdünnungen scheinen sie sich alle nach oben zu biegen. Es ist nun deutlich, daß die Hydrolyseerscheinungen zu diesem eigentümlichen Verlauf der Leitfähigkeitskurven unterhalb der kritischen Konzentration mehr oder weniger beitragen. In welchem Umfang dies der Fall ist, muß aber noch klargelegt werden. Es muß jedoch gefragt werden, ob nicht die zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration vermutete Bildung von Doppelionen vielleicht auch zu dem erwähnten Gang der Leitfähigkeit beiträgt. Zu diesen Fragen kommen wir später noch zurück.

In Fig. 6 ist die Λ—$\sqrt{c}$-Kurve des Oleats wiedergegeben. Von den größten Verdünnungen bis zu etwa 0,006-n fällt die Kurve steil herab. Von der letzten Konzentration an wird die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit langsamer. Eine kritische Konzentration ist also in der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit nicht zu sehen. Dagegen tritt die Konzentration 0,0007—0,0008-n als ein Punkt hervor, unterhalb dessen die Kurve steiler als vorher emporsteigt.

Der Umstand, daß in der Leitfähigkeitskurve des Oleats, des einzig untersuchten Salzes einer ungesättigten Fettsäure, keine kritische Konzentration bemerkbar ist, darf nicht so gedeutet werden, als ob hier etwa keine Assoziation vorkäme. Im Gegenteil, in den Oleatlösungen scheint eine weitgehende Assoziation schon bei recht großen Verdünnungen vorzukommen. Dies geht aus meinen Ultrafiltrationsversuchen (2) hervor, welche, auch wenn ihre Resultate in quantitativer Hinsicht unsicher sind, doch das Auftreten von kolloider Substanz richtig anzeigen. In den Laurat- und Myristatlösungen treten, wie die Ultrafiltrationen zeigen, beträchtlichere Mengen kolloide Substanz erst oberhalb der kritischen Konzentration auf. In den Oleatlösungen tritt dagegen reichlich kolloides Oleat schon bei den größten untersuchten Verdünnungen auf. Bis zu 0,0008-n tritt Oleinsäure als Produkt der Hydrolyse auf, oberhalb dieser Konzentration wird saures Oleat gebildet (2, 7). Dieser Punkt kann also mit der Grenzkonzentration verglichen werden. Bei 0,0025—0,003-n trifft das Maximum der sog. zweiten Trübung ein (2, 7), welches gewöhnlich bei der kritischen Konzentration zu liegen pflegt. Etwas später, von etwa 0,004-n an, fängt die Menge des feindispersen Anteils des Oleatkolloids schneller an zuzunehmen (2). Ich bin folglich geneigt, die Leitfähigkeitskurve des Oleats in der Richtung zu deuten, daß die Assoziation der Oleationen spätestens bei 0,0008-n anfängt, aber von hier ab sowohl bezüglich ihres Umfangs wie betreffs der Größe der Ionen unmittelbar schnell fortschreitet. Eine besondere Stufe in diesem Assoziationsprozeß scheint bei 0,0025—0,004-n zu liegen. Bei 0,006-n scheint allerdings der Assoziationsprozeß zu einem gewissen Abschluß gekommen zu sein. Die Ursache des abweichenden Verhaltens des Oleats ist natürlich in dem ungesättigten Charakter der Oleinsäure zu suchen, der ja auch die große Löslichkeit dieses Salzes verursacht.

Zum Schluß führe ich eine tabellarische Zusammenstellung unserer Kenntnisse über die charakteristischen Konzentrationen der untersuchten Seifen an.

Tabelle XIV. Charakteristische Konzentrationen der Seifenlösungen.

Substanz	Anzahl c-Atome	Grenzkonzentration n	Kritische Konzentration n	Gebiet mit schnell abnehmender äquivalenter Leitfähigkeit	Leitfähigkeits-Minimum n	Leitfähigkeits-Maximum n
Na-Kaprinat . . .	c_{10}	0,021	0,097	0,097 —0,25	—	—
Na-Laurat	c_{12}	0,006	0,028	0,028 —0,07	—	—
Na-Myristat . . .	c_{14}	0,0012	0,007	0,007 —0,02	0,14	0,50
Na-Palmitat . . .	c_{16}	0,00025	0,0032	0,0032—0,007	0,20	0,50
Na-Oleat	c_{18}	0,0008		—0,006	0,20	—

Die Wirkung der Hydrolyse.

Es läßt sich voraussehen, daß die Hydrolyse in einem Gebiet, wo der Hydrolysegrad mit wachsender Verdünnung zunimmt, wie dies unterhalb der Grenzkonzentration der Fall ist, ein Aufbiegen der Λ—c-Kurve bewirken muß. Wenn der Hydrolysegrad dagegen mit steigender Konzentration wächst, was in einem mittleren Konzentrations-

gebiet immer geschieht, muß dies ein langsameres Abnehmen der äquivalenten Leitfähigkeit bewirken. Die Hydrolyse könnte also wohl den abnormen Verlauf der Leitfähigkeitskurve unterhalb der kritischen Konzentration bewirken.

Unterhalb der Grenzkonzentration bewirkt die Hydrolyse, daß Hydroxylionen gebildet und Fettsäureionen in äquivalenter Anzahl in Fettsäure überführt werden. Die Einführung einer Korrektur für die Hydrolyse gestaltet sich also folgendermaßen:

$$\varkappa_{korr}' = \varkappa_{exp} - c_{OH'} \cdot l_{OH'} + c_{OH'} \cdot l_{Fs'}, \qquad [1]$$

($\varkappa_{korr}'$ = die korrigierte spezifische Leitfähigkeit; $\varkappa_{exp}$ = die experimentell gefundene spezifische Leitfähigkeit; $c_{OH'}$ = die experimentell gefundene Hydroxylionenkonzentration; $l_{OH'}$ = Beweglichkeit der Hydroxylionen; $l_{Fs'}$ = Beweglichkeit der einfachen Fettsäureionen. Die Konzentrationen dieser und der folgenden Gleichungen sind in Mol/ccm angegeben.)

Dicht oberhalb der Grenzkonzentration entsteht, wenn eine gelöste saure Seife gebildet wird, für jedes Hydroxylion ein Ion der sauren Seife, $Fs \cdot HFs'$. Nach der neuen Hydrolysetheorie werden diese Ionen durch die Hydrolyse von Doppelionen Fs_2'' gebildet. Hierdurch wird das Assoziationsgleichgewicht gestört. Es verschwinden also bei der Hydrolyse teils Doppel-, teils einfache Ionen; wenn die Hydrolyse aber nicht sehr groß ist und die Assoziation ebenso nur verhältnismäßig klein ist, werden die verbrauchten Doppelionen nahezu vollständig ersetzt. Man erhält den Ausdruck:

$$\varkappa_{korr}' = \varkappa_{exp} - c_{OH'} \cdot l_{OH'} - c_{OH'} \cdot l_{FsHFs'} + 2x \cdot l_{Fs_2''} + 2(c_{OH'} - x) \cdot l_{Fs'} \approx$$
$$\approx \varkappa_{exp} - c_{OH'} \cdot l_{OH'} - c_{OH'} \cdot l_{FsHFs'} + 2 c_{OH'} \cdot l_{Fs}, \qquad [2]$$

($l_{FsHFs'}$ = Beweglichkeit der Ionen der sauren Seife; $l_{Fs_2''}$ = Beweglichkeit der Doppelionen; x = die Abnahme der Konzentration der Doppelionen.)

Wenn die Hydrolyse hauptsächlich zur Bildung der kristallisierten sauren Seife $NaFs \cdot HFs$ führt und man die Menge ihrer in Lösung vorkommenden Ionen vernachlässigen kann, erhält man den Ausdruck:

$$\varkappa_{korr}' = \varkappa_{exp} - c_{OH'} \cdot l_{OH'} + 2x \cdot l_{Fs_2''} + 2(c_{OH'} - x) \cdot l_{Fs'} + c_{OH'} \cdot l_{Na'} \approx$$
$$\approx \varkappa_{exp} - c_{OH'} \cdot l_{OH'} + 2 c_{OH'} \cdot l_{Fs'} + c_{OH'} \cdot l_{Na'}, \qquad [3]$$

($l_{Na'}$ = Beweglichkeit der Natriumionen.)

In dem Konzentrations- und Temperaturgebiet, wo die saure Seife $2\,NaFs \cdot 1\,HFs \cdot x\,H_2O$ entsteht, kann man die Korrektur mit Hilfe der vereinfachten Gleichung [4] durchführen:

$$\varkappa_{korr}' \approx \varkappa_{exp} - c_{OH'} \cdot l_{OH'} + 3 c_{OH'} \cdot l_{Fs'} + 2 c_{OH'} \cdot l_{Na'}. \qquad [4]$$

Wenn eine saure Seife der Zusammensetzung $3\,NaFs \cdot 1\,HFs$ in ausgeschiedener Form entsteht, gibt die Gleichung [5] eine ungefähre Korrektur für die Hydrolyse:

$$\varkappa_{korr}' \approx \varkappa_{exp} - c_{OH'} \cdot l_{OH'} + 4 c_{OH'} \cdot l_{Fs'} + 3 c_{OH'} \cdot l_{Na'} \qquad [5]$$

In den letzten Gleichungen ist unberücksichtigt geblieben, teils, daß ein Teil der sauren Seifen in Form von Ionen zu der Leitfähigkeit beitragen, teils, daß nicht nur einfache, sondern auch mehrfache Fettsäureionen verschwinden. Diese Faktoren wirken aber einander entgegen. Außerdem ist es möglich, daß die mehrwertigen Fettsäureionen Natriumionen an sich binden; dies würde bewirken, daß eine zu große Korrektur für den Natriumgehalt der sauren Seife eingeführt werden würde. Mit diesem Umstand hat man wenigstens schon in der Gleichung [5] zu rechnen. Noch unsicherer wird die Korrektur oberhalb der kritischen Konzentration. Hier kommen ja noch größere Fettsäureionen vor, welche eine unbekannte Anzahl Alkaliionen an sich binden. Die kolloide saure Seife dieses Gebiets trägt voraussichtlich, aber in unbekannter Weise, auch zu der Leitfähigkeit der Lösung bei. Wir verzichten deshalb auf die Aufstellung von Korrekturgleichungen.

Die Wirkung der Kohlensäure des Wassers.

Bei der Einführung einer Hydrolysekorrektur soll mit den experimentell gefundenen Hydroxylionenaktivitäten gerechnet werden. Diese sind aber wegen der Wirkung der Kohlensäure des Wassers kleiner als die theoretisch möglichen. Bei der Reaktion zwischen Kohlensäure und Seifenlösung werden Hydroxylionen gebunden und Bikarbonat- bzw. Karbonationen gebildet. Es tritt also eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts der Kohlensäure ein. Die Kohlensäureionen erhöhen die Leitfähigkeit der Seifenlösung. Andererseits bleibt eine mit den verschwundenen Hydroxylionen bzw. der neugebildeten Kohlensäureionen äquivalente Menge Fettsäureionen in Fettsäure oder saurer Seife gebunden und muß berücksichtigt werden. Man kommt also zu folgenden Korrekturen:

Unterhalb der Grenzkonzentration:

$$\varkappa_{korr}'' = \varkappa_{exp} - c_{HCO_3'} \cdot l_{HCO_3'} - 2\,c_{CO_3''} \cdot l_{CO_3''} + c_K \cdot l_{Fs'}, \quad [6]$$

($c_{HCO_3'}$ = die Bikarbonationenkonzentration der Seifenlösung; $c_{CO_3''}$ = die Karbonationenkonzentration; $l_{HCO_3'}$, $l_{CO_3''}$ = die Beweglichkeiten der Bikarbonat- bzw. der Karbonationen; c_K = der Zuwachs der Äquivalentkonzentration an verschiedenen Kohlensäureionen im Wasser beim Auflösen der Seife.)

Zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration: Es entstehen nur die Ionen $Fs \cdot HFs'$ der sauren Seife:

$$\varkappa_{korr}'' = \varkappa_{exp} - c_{HCO_3'} \cdot l_{HCO_3'} - 2\,c_{CO_3''} \cdot l_{CO_3''} - c_K \cdot l_{FsHFs'} + 2\,x \cdot l_{Fs_2''} + 2\,(c_K - x) \cdot l_{Fs'} \approx$$
$$\approx \varkappa_{exp} - c_{HCO_3'} \cdot l_{HCO_3'} - 2\,c_{CO_3''} \cdot l_{CO_3''} - c_K \cdot l_{FsHFs'} + 2\,c_K \cdot l_{Fs'}. \quad [7]$$

Es entsteht hauptsächlich saure Seife $NaFs \cdot HFs$:

$$\varkappa_{korr}'' = \varkappa_{exp} - c_{HCO_3'} \cdot l_{HCO_3'} - 2\,c_{CO_3''} \cdot l_{CO_3''} + 2\,x \cdot l_{Fs_2''} + 2\,(c_K - x) \cdot l_{Fs'} + c_K \cdot l_{Na^+} \approx$$
$$\approx \varkappa_{exp} - c_{HCO_3'} \cdot l_{HCO_3'} - 2\,c_{CO_3''} \cdot l_{CO_3''} + 2\,c_K \cdot l_{Fs'} + c_K \cdot l_{Na^+}. \quad [8]$$

Es entsteht hauptsächlich saure Seife $2\,NaFs \cdot 1\,HFs \cdot x\,H_2O$:

$$\varkappa_{korr}'' \approx \varkappa_{exp} - c_{HCO_3'} \cdot l_{HCO_3'} - 2\,c_{CO_3''} \cdot l_{CO_3''} + 3\,c_K \cdot l_{Fs'} + 2\,c_K \cdot l_{Na^+}. \quad [9]$$

Es entsteht hauptsächlich saure Seife $3\,NaFs \cdot 1\,HFs$:

$$\varkappa_{korr}'' \approx \varkappa_{exp} - c_{HCO_3'} \cdot l_{HCO_3} - 2\,c_{CO_3''} \cdot l_{CO_3''} + 4\,c_K \cdot l_{Fs'} + 3\,c_K \cdot l_{Na^+}. \quad [10]$$

Unterhalb der Grenzkonzentration bewirkt also die Kohlensäure eine Vergrößerung der Leitfähigkeit, oberhalb derselben tritt im allgemeinen eine Erniedrigung ein; nur wenn hauptsächlich CO_3''-Ionen vorkommen, könnte nach [7] und [8] eine Zunahme hervorgerufen werden.

Die Wirkung überschüssiger Fettsäure.

Der Vollständigkeit halber mag noch die Wirkung überschüssiger Fettsäure auf die Leitfähigkeit der Seifenlösungen berücksichtigt werden. Die Erniedrigung der Hydroxylionenaktivität kann übergangen werden, dagegen müssen wir mit einer Vermehrung der sauren Seife rechnen.

Unterhalb der Grenzkonzentration braucht keine Leitfähigkeitskorrektur eingeführt werden.

Oberhalb der Grenzkonzentration hat man mit folgenden Korrekturen zu rechnen (c_s = überschüssige Fettsäure in Grammäquiv./ccm).

Es entstehen nur die Ionen $Fs \cdot HFs'$ der sauren Seife:

$$\varkappa_{korr}''' \approx \varkappa_{exp} - c_s \cdot l_{FsHFs'} + c_s \cdot l_{Fs'}. \quad [11]$$

Es entsteht hauptsächlich saure Seife $NaFs \cdot HFs$:

$$\varkappa_{korr}''' \approx \varkappa_{exp} + c_s \cdot l_{Fs'} + c_s \cdot l_{Na^+}. \quad [12]$$

Es entsteht hauptsächlich saure Seife $2\,NaFs \cdot 1\,HFs \cdot x\,H_2O$:

$$\varkappa_{korr}''' \approx \varkappa_{exp} + 2\,c_s \cdot l_{Fs'} + 2\,c_s \cdot l_{Na^+}. \quad [13]$$

Es entsteht hauptsächlich saure Seife $3\,NaFs \cdot 1\,HFs$:

$$\varkappa_{korr}''' \approx \varkappa_{exp} + 3\,c_s \cdot l_{Fs'} + 3\,c_s \cdot l_{Fs'}. \quad [14]$$

Fettsäurezusätze erniedrigen oberhalb der Grenzkonzentration immer die Leitfähigkeit der Seifenlösungen. Daß dies der Fall ist, ist schon mehrmals experimentell gezeigt worden (2, 9).

Die Leitfähigkeitskorrekturen.

Um zu der Leitfähigkeit der unhydrolysierten und kohlensäurefreien Seifenlösungen zu gelangen, hat man die obigen Korrekturen einzuführen. Die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Wassers und die tatsächlichen Hydroxylionenaktivitäten dieser Lösungen müssen bekannt sein.

An einigen Beispielen mag die Größe der verschiedenen Korrekturen veranschaulicht werden. Wir nehmen an, daß Lauratlösungen bei 20° C mit Wasser, dessen Eigenleitfähigkeit $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm war, bereitet worden waren. Es wird weiter angenommen, daß der Natriumgehalt des verwendeten Lauratpräparats 11,84 Proz. anstatt 11,85 Proz. war. Die Hydroxylionenaktivitäten der Lösungen entnehmen wir unseren früher veröffentlichten Messungen der Hydrolyse des Laurats.

Aus der Eigenleitfähigkeit und dem Ionenprodukt des Wassers, der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure und den Beweglichkeiten des Wasserstoff- bzw. Bikarbonations kann die Konzentration der Kohlensäure sowie ihr Dissoziationgrad im Lösungswasser berechnet werden. Unter Benutzung der Werte 325 für die Beweglichkeit des Wasserstoffions bei unendlicher Verdünnung und 39,2 für die des Bikarbonations sowie von $4{,}03 \cdot 10^{-7}$ für die genannte (thermodynamische) Dissoziationskonstante der Kohlensäure, habe ich somit die Totalkonzentration von gelöstem CO_2 zu $21{,}45 \cdot 10^{-6}$-m und die Konzentration der Bikarbonationen zu $2{,}75 \cdot 10^{-6}$-m berechnet. Wenn man die zweite Dissoziationskonstante, $5{,}23 \cdot 10^{-11}$, auch zu Hilfe zieht, kann dann der Dissoziationszustand der Kohlensäure bei den in den Lauratlösungen herrschenden p_H-Werten berechnet werden. Hierbei müssen die Aktivitäts-

koeffizienten der Kohlensäureionen berücksichtigt werden. Diese, sowie andere bei den betreffenden Berechnungen gebrauchten Aktivitätskoeffizienten, habe ich nach Kjelland ermittelt (10).

Die Beweglichkeiten aller Ionen nehmen mit steigender Lauratkonzentration ab. Die Beweglichkeiten der Natrium- bzw. Laurationen habe ich mit Hilfe der Formel von Onsager (11) berechnet:

$$l_c = l_\infty - \left[\frac{0{,}818 \cdot 10^6}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} \cdot l_\infty + \frac{41}{\eta\,(\varepsilon \cdot T)^{1/2}}\right] \cdot \sqrt{c}\,.$$

Für die Dielektrizitätskonstante des Wassers wurde $\varepsilon = 80{,}04$ und für die innere Reibung des Wassers $\eta = 0{,}01080$ verwendet. Die Beweglichkeit des Natriumions bei unendlicher Verdünnung ist $l_{Na^\cdot{}_\infty} = 45{,}6$, für die des Laurations wurde durch ein Extrapolationsverfahren (siehe unten) der approximative Wert $l_{L'_\infty} = 20$ gefunden.

Die Beweglichkeiten der nur in kleiner Konzentration in der Seifenlösung vorkommenden Hydroxyl-, Bikarbonat- bzw. Karbonationen wurden mit Hilfe der Formel von Bennewitz, Wagner und Küchler (12) berechnet:

$$l_3^{(12)} = l_{3\infty}^{(12)} - \left[\frac{2{,}788 \cdot 10^6}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} \cdot l_{3\infty}^{(12)} \cdot w' + \frac{41}{\eta\,(\varepsilon \cdot T)^{1/2}} \cdot \delta_3\right] \cdot \sqrt{c}\,.$$

Hier bedeutet c die Konzentration des Salzes mit den Ionen 1 und 2, δ_3 die Wertigkeit des Ions 3 und w' einen Ausdruck, welcher die drei Ionenbeweglichkeiten l_1, l_2 und l_3 enthält. Die Beweglichkeit des Hydroxylions ist $l_{OH'_\infty} = 180$, und die des Karbonations $l_{CO_3''_\infty} = 63$.

In einer 0,003-n-Natriumlauratlösung, mit ihrer Hydroxylionenaktivität von

$$2{,}7 \cdot 10^{-7} \cdot (c_{OH'} = 2{,}9 \cdot 10^{-10})$$

bei 20° C ist die Konzentration der Bikarbonationen zu $c_{HCO_3'} = 20{,}2 \cdot 10^{-9}$ Mol/ccm gestiegen; die der Karbonationen kann vernachlässigt werden. Für die Größe c_K berechnet sich somit der Wert $17{,}4 \cdot 10^{-9}$. Die Beweglichkeiten der verschiedenen Ionen sind in dieser Lösung

$$l_{OH'} = 170{,}9,\ l_{HCO_3'} = 36{,}4,\ l_{L'} = 18{,}4.$$

Mit Hilfe der Gleichungen [1] und [6] kann die Leitfähigkeit der Lauratlösung jetzt korrigiert werden

$$\varkappa_{korr} = \varkappa_{exp} - c_{OH'} \cdot l_{OH'} + c_{OH'} \cdot l_{L'} - c_{HCO_3'} \cdot l_{HCO_3'} + c_K \cdot l_{L'}.$$

Der durch die Hydroxylionen bewirkte Zuwachs der Leitfähigkeit ist also nur $0{,}05 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm und der durch die Bikarbonationen bewirkte $0{,}74 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Diese negativen Korrekturen machen nur etwa 0,42 Proz. der experimentell gefundenen spezifischen Leitfähigkeit der Lösung $\varkappa_{exp} = 185{,}4 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm aus. Die positiven Korrekturen sind zusammengerechnet $0{,}33 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Insgesamt sinkt die äquivalente Leitfähigkeit durch diese Korrekturen von 61,8 bis zu 61,68.

Das Einführen der Korrektur in die Leitfähigkeit der 0,016-n-Lauratlösung gestaltet sich folgendermaßen.

Wir setzen ein: $c_{OH'} = 3{,}0 \cdot 10^{-9}$, $c_{HCO_3'} = 20{,}9 \cdot 10^{-9}$, $c_{CO_3''} = 0{,}1 \cdot 10^{-9}$ Mol/ccm; $c_K = 18{,}4 \cdot 10^{-9}$, $c_s = 20{,}8 \cdot 10^{-9}$ und weiter für $l_{OH'} = 159$, $l_{HCO_3'} = 32{,}6$, $l_{CO_3''} = 43{,}2$, $l_{L'} = 16{,}3$, $l_{Na^\cdot} = 41$. Mit Hilfe der Gleichungen [3], [8] und [12] erhält man den Ausdruck:

$$\varkappa_{korr} \approx \varkappa_{exp} - c_{OH'} \cdot l_{OH'} + 2\,c_{OH'} \cdot l_{L'} + c_{OH'} \cdot l_{Na^\cdot} - c_{HCO_3'} \cdot l_{HCO_3'} - 2\,c_{CO_3''} \cdot l_{CO_3''} + 2\,c_K \cdot l_{L'} + c_K \cdot l_{Na^\cdot} + c_s \cdot l_{L'} + c_s \cdot l_{Na^\cdot}.$$

Der Beitrag der Hydroxylionen zu der Leitfähigkeit ist in diesem Fall $0{,}48 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm und die der Kohlensäureionen $0{,}70 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm, d. h. insgesamt nur 0,13 Proz. der spezifischen Leitfähigkeit der Lauratlösung, $\varkappa_{exp} = 913{,}5 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Nun sind der Lösung aber durch die Bildung von saurer Seife Laurat- und Natriumionen entzogen worden. Die in dieser Weise durch die Hydrolyse und die Kohlensäurewirkung hervorgebrachte Verminderung der Leitfähigkeit errechnet sich zu $1{,}57 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Die positiven und negativen Korrekturen heben einander also beinahe auf. Der 0,13 mol-proz. Laurinsäureüberschuß des verwendeten Seifenpräparats bewirkt auch die Bildung von saurer Seife; die hierdurch verursachte Abnahme der Leitfähigkeit kann zu $1{,}18 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm berechnet werden. Man kommt also zu dem Resultat, daß in den experimentell gefundenen Leitfähigkeitswert eine positive Korrektur von $1{,}57 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm eingeführt werden muß. Die Äquivalentleitfähigkeit steigt von 57,10 zu 57,19.

Ich führe noch folgendes Beispiel an, das die Leitfähigkeit einer 0,026-n-Lauratlösung betrifft. Folgende Daten sind verwendet worden:

$$c_{OH'} = 11{,}3 \cdot 10^{-9},\ c_{HCO_3'} = 19{,}3 \cdot 10^{-9},\ c_{CO_3''} = 2{,}1 \cdot 10^{-9},\ c_K = 20{,}7 \cdot 10^{-9},\ c_s = 33{,}8 \cdot 10^{-9},$$
$$l_{OH'} = 153,\ l_{HCO_3'} = 30{,}8,\ l_{CO_3''} = 39,\ l_{L'} = 15{,}2,\ l_{Na^\cdot} = 39{,}8,\ \varkappa_{exp} = 1432 \cdot 10^{-6} \text{ rez. Ohm.}$$

Es wird angenommen, daß das saure Laurat 3 NaL · 1 HL abgeschieden wird. Dann kann die Korrektur mit Hilfe der Gleichungen [5], [10] und [14] berechnet werden.

$$\varkappa_{korr} \approx \varkappa_{exp} - c_{OH'} \cdot l_{OH'} + 4\, c_{OH'} \cdot l_{L'} + 3\, c_{OH'} \cdot l_{Na^+} - c_{HCO_3'} \cdot l_{HCO_3'} - 2\, c_{CO_3''} \cdot l_{CO_3''} + 4\, c_K \cdot l_{L'} + 3\, c_K \cdot l_{Na^+} + 3\, c_s \cdot l_{L'} + 3\, c_s \cdot l_{Na^+}.$$

Die Hydroxyl- bzw. die verschiedenen Karbonationen tragen in diesem Fall mit $1{,}73 \cdot 10^{-6}$ bzw. $0{,}76 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm zu der Leitfähigkeit, d. h. mit 0,17 Proz., bei. Die durch die Hydrolyse und die Kohlensäure bewirkte Abnahme der Leitfähigkeit ist größer, $5{,}78 \cdot 10^{-8}$ rez. Ohm. Hierzu kommt noch die Korrektur für die Wirkung des Fettsäureüberschusses $5{,}57 \cdot 10^{-8}$ rez. Ohm. Insgesamt muß die Leitfähigkeit der Lösung mit 0,61 Proz. vergrößert werden; anstatt $\Lambda = 55{,}10$ bekommt man 55,43.

Oberhalb der kritischen Konzentration steigt ja die Hydroxylionenaktivität schnell an, und deshalb wachsen die negativen Korrekturen beträchtlich. Andererseits entsteht eine kolloide saure Seife; um eine Vorstellung von der maximalen Leitfähigkeitserniedrigung, welche hierdurch hervorgerufen werden konnte, zu erhalten, könnte man z. B. annehmen, daß pro Hydroxylion sechs Fettsäure- und fünf Natriumionen gebunden würden. Anstatt der gefundenen Leitfähigkeit $\Lambda = 49{,}5$ der 0,035-n-Lösung, würde man dann den maximalen Wert 50,2 finden, oder wenn nur die negativen Korrekturen berücksichtigt werden, den niedrigsten Wert 49,3. — Im allgemeinen sind die einzelnen Korrekturwerte zu hoch ausgefallen, weil bei den Berechnungen der Ionenbeweglichkeiten das Vorkommen von zwei- und höherwertigen Fettsäureionen nicht berücksichtigt worden ist.

Obwohl die Berechnung der Korrekturen mit vielen Unsicherheiten verbunden ist, zeigen doch die Beispiele, daß die Leitfähigkeit der Lauratlösungen durch die diskutierten Einflüsse nur wenig beeinflußt worden ist. Noch kleiner werden die Korrekturen für die Kaprinatlösungen. Etwas größer werden sie für das Myristat bei 21° C; hier überwiegen dank der höheren Hydroxylionenaktivität dieser Lösungen im großen Teil des betreffenden Konzentrationsgebiets die negativen Korrekturen. Sie bewirken, daß die Λ—c-Kurve zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration ihren fast horizontalen Verlauf verliert. Erst für die Palmitatlösungen mit ihren niedrigen Konzentrationen und hohen Alkalitäten werden die Korrekturen beträchtlich. Hier sind die zu der Berechnung erforderlichen Daten jedoch so knapp, daß auf die Einführung von Korrekturen ganz verzichtet werden muß.

In Fig. 7 sind die korrigierten Leitfähigkeitskurven des Kaprinats und Laurats bei 20° C und des Myristats bei 21° C wiedergegeben. Des besseren Überblicks wegen ist die dritte Wurzel der Konzentration auf der Abszisse eingezeichnet. Oberhalb der kritischen Konzentration sind teils die unkorrigierten Werte angegeben, teils mit punktierten Linien die in beider Richtung maximal möglichen Korrekturen angedeutet.

Die Leitfähigkeitskurven aller drei Salze haben nunmehr in allen Konzentrationsgebieten einen gleichartigen Verlauf. Das scharfe Umbiegen der Kurven bei der kritischen Konzentration tritt ebenso deutlich nach wie vor dem Einführen der Korrekturen hervor. Diese Erscheinung kommt also bei den Seifen wenigstens mit gleich großer Deutlichkeit wie in den Lösungen nichthydrolysierender Paraffinkettensalze zum Vorschein. Unterhalb der kritischen Konzentration liegen beinahe alle Werte auf einer Geraden; nur die der größten Verdünnungen liegen

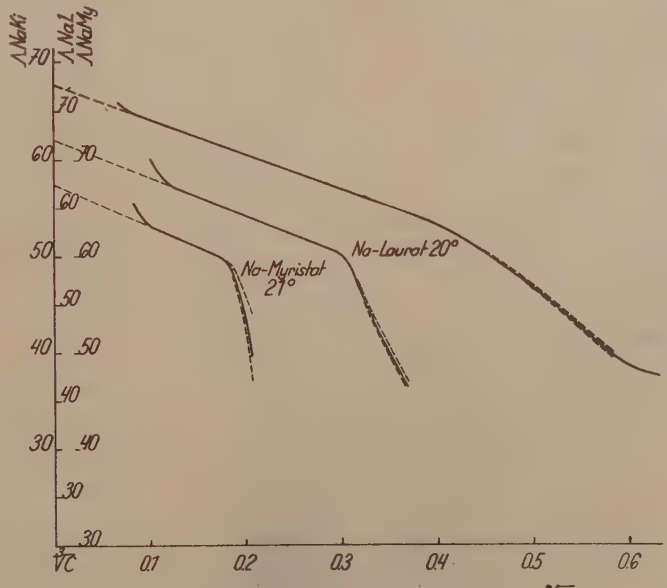


Fig. 7. Korrigierte Leitfähigkeitskurven. Λ—$\sqrt[3]{c}$.

etwas zu hoch. Hier ähneln die Kurven also den Λ—$\sqrt[3]{c}$-Kurven vieler gewöhnlicher 1—1-wertiger Salze. Es sieht also aus, als ob der ungewöhnliche Verlauf der unkorrigierten Leitfähigkeitskurven der verdünntesten Seifenlösungen fast ausschließlich von der Hydrolyse hervorgerufen würde. Eine Wirkung der Anionenassoziation scheint hier nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden zu können. Diese Frage verdient jedoch besondere Aufmerksamkeit.

Die Grenzwerte der Äquivalentleitfähigkeit und die Beweglichkeiten der Fettsäureionen.

In der diesbezüglichen Literatur kommen nur wenige und recht unsichere Angaben über die Beweglichkeiten der höheren Fettsäureionen vor. Obwohl sich unsere Messungen nicht besonders gut zur Ermittelung der Grenzwerte der Äquivalentleitfähigkeit ausnützen lassen (sie sind ja auch nicht in dieser Absicht ausgeführt worden), mögen doch die Resultate derartiger Extrapolationen angeführt werden.

Am nächsten liegt es, die Λ—$\sqrt[3]{c}$-Kurven zu dieser Extrapolation auszunützen. Dies führt zu folgenden Λ_∞-Werten (in Klammern werden diejenigen Abschnitte der Kurven angegeben, welche linear verlaufen): Natriumkaprinat, 20° C, $\Lambda_\infty = 67{,}6$ (0,001—0,05-n); Natriumlaurat, 20° C, $\Lambda_\infty = 67{,}0$ (0,002—0,024-n); Natriummyristat, 21° C, $\Lambda_\infty = 67{,}4$ (0,001—0,0055-n).

Am richtigsten wäre es natürlich, nur von den Werten unterhalb der Grenzkonzentration auszugehen und mit Hilfe des Quadratwurzelgesetzes zu extrapolieren. Nun biegen sich aber die Λ—$\sqrt{c}$-Kurven dieser größten Verdünnungen noch nach dem Einführen der Leitfähigkeitskorrekturen etwas nach oben, so daß die Punkte hier nicht auf einer Geraden liegen. Außerdem gibt es nur wenige Messungen unterhalb 0,002-n, wo das Quadratwurzelgesetz am besten gilt. Nur beim Natriumkaprinat läßt sich eine graphische Extrapolation einigermaßen sicher ausführen. Sie gibt den Wert $\Lambda_\infty = 66{,}0$ (0,001—0,01-n). Auch für die beiden übrigen Salze erhält man Werte in der Gegend von 66.

Endlich habe ich die Grenzwerte mit Hilfe der Onsagerschen Gleichung berechnet:

$$\Lambda_\infty = \frac{\Lambda_c + \beta\sqrt{c}}{1 - \alpha\sqrt{c}}.$$

Bei 20° C nehmen die Konstanten α und β die Werte 0,228 bzw. 49,5 und bei 21° C die Werte 0,227 und 51,6 an. Die Λ_∞-Werte sind nicht konstant; mit steigender Konzentration nehmen sie erst ein wenig ab, dann wieder zu. Die Mittelwerte sind:

$\Lambda_\infty \mathrm{NaKi} = 66{,}4 \pm 0{,}3$ (0,001 — 0,016-n);
$\Lambda_\infty \mathrm{NaL} = 65{,}5 \pm 0{,}4$ (0,002 — 0,026-n);
$\Lambda_\infty \mathrm{NaMy} = 65{,}4 \pm 0{,}5$ (0,0008 — 0,0055-n).

Die beiden letzten Methoden geben also Werte, welche mehr als eine Einheit niedriger sind als die der ersten. Dies scheint uns zu zeigen, daß die Extrapolation aus der Λ—$\sqrt[3]{c}$-Kurve, auch wenn sie mit großer Sicherheit ausgeführt werden kann, etwas zu hohe Λ_∞-Werte ergibt. Der Berechnung der Ionenbeweglichkeit werden deshalb die mit Hilfe der Onsager'schen Gleichung gewonnenen Mittelwerte zugrunde gelegt.

Wenn für die Beweglichkeit der Natriumionen 45,6 bei 20° und 46,8 bei 21° C eingeführt wird, erhält man für die Beweglichkeiten der Fettsäureionen: $l_{\mathrm{Ki}} = 20{,}8$, $l_{\mathrm{L}'} = 19{,}9$ und $l_{\mathrm{My}'} = 18{,}6$. Der letzte Wert gilt für 21° C; unter Anwendung des Temperaturkoeffizienten 2,4 Proz. bekommt man $l_{\mathrm{My}'} = 18{,}2$ bei 20° C.

Zum Vergleich mag angeführt werden, daß McBain, Laing und Titley (13) mit dem gleichen Wert 20,7 bei 18° C für sowohl das Lauratwie das Oleation rechnen. Aus den Beweglichkeiten der Essigsäure-Kapronsäure-Ionen bei 25°C ist folgende für Monokarbonsäure-Ionen gültige empirische Beziehung berechnet worden (14):

$$l_A = \frac{312{,}5}{\sqrt{M}},$$

(M = Gewicht des Ions).

Unter Anwendung des oben angegebenen Temperaturkoeffizienten gibt diese Beziehung für die Beweglichkeit bei 20° C: $l_{\mathrm{Ki}'} = 21{,}0$, $l_{\mathrm{L}'} = 19{,}5$; $l_{\mathrm{My}'} = 18{,}2$. Die experimentellen und berechneten Werte stimmen also miteinander recht gut überein.

Zusammenfassung.

Es wird eine Zusammenstellung der Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen des Natriumkaprinats, -laurats, -myristats, -palmitats und -oleats gegeben.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit wird an Hand der Λ—$\sqrt{c}$-Kurven diskutiert. In den Kurven der Salze der gesättigten Fettsäuren tritt die kritische Konzentration sehr deutlich hervor; bei ihr fällt die Leitfähigkeitskurve steil herab, um bei etwas höheren Konzentrationen allmählich wieder einen weniger steilen Verlauf anzunehmen. Unterhalb der kritischen Konzentration weicht der Verlauf der Kurven desto mehr von dem der Kurven gewöhnlicher

Elektrolyte ab, je höher das Molekulargewicht der Fettsäure wird. Während sie in den Kaprinatlösungen recht steil und geradlinig ansteigt, hat sie in den Myristatlösungen über eine längere oder kürzere Strecke einen fast horizontalen Verlauf und geht beim Palmitat sogar durch ein Maximum und Minimum. Bei den größten Verdünnungen, unterhalb der Grenzkonzentration, steigt die Kurve wieder steiler empor. In der Λ—$\sqrt{c}$-Kurve des Oleats ist eine kritische Konzentration nicht zu sehen; die Äquivalentleitfähigkeit nimmt im ganzen Gebiet bis zu etwa 0,006-n schnell ab.

Es wird die Wirkung der Hydrolyse, der Kohlensäure und die eines Fettsäureüberschusses auf die Leitfähigkeit der Seifenlösungen dargelegt und Gleichungen aufgestellt, mit deren Hilfe Korrekturen eingeführt werden können. An Hand von Beispielen wird die Größe dieser Leitfähigkeitskorrekturen veranschaulicht. Für das Kaprinat und Laurat bei 20° C und das Myristat bei 21° C werden die Leitfähigkeitskurven unhydrolysierter Lösungen berechnet. In diesen ist der abnorme Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit unterhalb der kritischen Konzentration zum größten Teil verschwunden.

Die Beweglichkeiten der Kaprinat-, Laurat- und Myristationen bei 20° C werden zu 20,8, 19,9 bzw. 18,2 ermittelt.

Schrifttum.

1. P. Ekwall, Teil I, II, III, IV und V in Kolloid-Z. **77**, 320 (1936); **85**, 16 (1938); **92**, 141 (1940); **94**, 42 (1941); **97**, 71 (1941).
2. P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. physic. IV, 6 (1927).
3. A. Lottermoser und Pueschel, Kolloid-Z. **63**, 175 (1933); G. P. Hartley und Moilliet, Proc. Roy. Soc. London A **140**, 141 (1933); G. P. Hartley, „Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts" (Paris 1936); Howell und Robinson, Proc. Roy. Soc. London A **155**, 386 (1936).
4. P. Ekwall und R. E. Lindström, Pappers o. Trävarutidskr. f. Finland **33**, 64 (1941).
5. P. Ekwall, Tekn. Fören. i Finland. Förhandl **1940**, 178.
6. P. Ekwall, Z. physik. Chem., Abt. A **161**, 195 (1932).
7. P. Ekwall, Kolloid-Z. **77**, 320 (1936).
8. P. Ekwall, Kolloid-Z. **85**, 16 (1938).
9. P. Ekwall, Kolloid-Z. **80**, 77 (1937).
10. J. Kielland, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1675 (1937).
11. L. Onsager, Physik. Z. **28**, 287 (1927).
12. K. Bennewitz, C. Wagner und K. Küchler, Physik. Z. **30**, 623 (1929).
13. J. W. Mc Bain, Laing und Titley, J. chem. Soc. **115**, 1292 (1919).
14. P. Walden, Das Leitvermögen von Lösungen **1**, 371 (1924).

Aus der Chemisch-technologischen und kolloidchemischen Abteilung des Institutes für allgemeine Chemie der königl. ung. Pázmány Péter Universität Budapest.

Über die Bedingungen der Entstehung künstlicher Kollagenfasern.

Von A. v. Buzágh (Budapest, Ungarn). (Eingegangen am 13. Juni 1942)

1. Es wurde in einer vorangehenden Mitteilung[1]) gezeigt, daß man mit der sog. Haftmethode auch über manche Eigenschaften der Kolloide, u. a. auch über die der Eiweißkörper, wertvolle Angaben erhalten kann. Werden nämlich in einer Eiweißlösung feste Teilchen, z. B. Quarzteilchen, suspendiert, so ändert sich die Haftfähigkeit der Teilchen je nach der Art und dem Zustande des Eiweißstoffes charakteristisch. Es hat sich u. a. gezeigt, daß die Haftfähigkeit im isoelektrischen Punkt des Eiweißstoffes ein Maximum erreicht. Vielsagend sind in manchen Fällen auch die Konzentrationsfunktionen der Haftfähigkeit in Kolloidlösungen. In dieser Beziehung ist der Ladungssinn der suspendierten Teilchen und der der Haftwand maßgebend. Sind die suspendierten Teilchen und die Haftwand entgegengesetzt geladen wie die Kolloidteilchen, so werden die letzteren an den suspendierten Teilchen und an der Haftwand adsorbiert, und man hat dann beim Haften dem Wesen nach eine Wechselwirkung von adsorbierten Kolloidteilchen vor sich. Aus dem Verhalten der in dieser Weise entstehenden Adsorptionsschichten beim Haften lassen sich auf die individuellen Eigenschaften der Kolloidteilchen, u. a. auf die der Eiweißkörpermizellen — auf ihre Solvatationseigenschaften, auf ihre Form, auf ihre Aggregationsvorgänge — wertvolle Schlüsse ziehen. Diese Feststellungen haben in Weiterführung der Untersuchungen zu den Problemen der Struktur der Biogele geführt. Eine bedeutsame Frage ist u. a., welche Bedingungen es

[1]) A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **85**, 318 (1938).

sind, die die Bildung von Fasern bzw. von faserigen Gelen aus den submikroskopischen Bausteinen der Eiweißstoffe bestimmen.

Die Versuche der künstlichen Nachahmung natürlicher Faserkonstruktionen greifen bis auf die Modellversuche von V. v. Ebner[2]) zurück. Er wies in dem Gerinnsel von in Alkohol gespritztem Eiweiß die Bildung doppelbrechender Fibrillen nach und schloß daraus auf die Wirkung orientierender Spannung in der Ausgestaltung von Faserstrukturen im Organismus. Später wurde von H. Giersberg[3]) nachgewiesen, daß die Faserung der Schalenhaut der Vogeleier unabhängig vom gestaltenden Einfluß der Zellen, durch Spannungskräfte, hervorgerufen wird. Die Bedeutung der von Giersberg festgestellten Tatsachen entfaltete sich insbesondere durch die Untersuchungen von J. Nageotte[4]) und T. Huzella[5]) über aus gelöstem Kollagen künstlich hergestellter Faserstrukturen. Es ist aus den Arbeiten der letztgenannten Forscher bekannt, daß aus verdünnter Kollagenlösung, die z. B. aus Rattenschwanzsehnen sowie aus Kalbssehnen oder aus den Schwimmblasen der Fische mit verdünnter Säure erhalten werden, durch Einwirkung von Elektrolyten unter gewissen Umständen faserige Gele entstehen.

2. Um die Bedingungen der Bildung der Kollagenfaser festzustellen, habe ich die Kollagenlösungen, die mit verdünnter Essigsäure aus Rattenschwanz- und Kalbssehnen dargestellt wurden, mit verschiedenen Elektrolytlösungen von verschiedener Konzentration versetzt und mikroskopisch untersucht, bei welchen Konzentrationen die Faserbildung eintritt. Parallel mit diesen Beobachtungen wurde in denselben Lösungen unter gleichen Bedingungen die Haftfähigkeit von Quarzteilchen mit der in vorangehenden Abhandlungen bereits öfters beschriebenen Methode bestimmt und außerdem auch die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteilchen gemessen. Die Ergebnisse einer solchen Untersuchungsreihe zeigt Tabelle I. Aus diesen Untersuchungsergebnissen ist zu ersehen, daß sich die Faser bei einer mittleren Konzentration der Essigsäure, also nicht im isoelektrischen Punkt und nicht beim Maximum der Haftfähigkeit bildet. Die Faserbildung tritt nur in der Nähe des isoelektrischen Punktes ein, also in dem Zustande der

Tabelle I. Sehnensubstanzmenge: 20 g/100 ccm Essigsäurelösung.

Konzentration der Essigsäure c Millimol/L.	Trockensubstanz g/100 ccm Lösung	Faserbildung
10^{-2}	0,044	keine
$5 \cdot 10^{-2}$	0,056	keine
10^{-1}	0,062	keine
$2 \cdot 10^{-1}$	0,086	schwach
$5 \cdot 10^{-1}$	0,128	deutlich
1	0,156	sehr deutlich
2	0,169	sehr deutlich
5	0,173	deutlich
10	0,125	schwach
20	0,092	keine

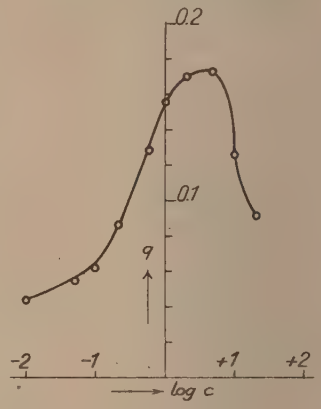


Fig. 1. Die Abhängigkeit der Löslichkeit des Kollagens von der Konzentration der Essigsäure.

Lösung, in dem zwischen den Mizellen noch keine großen Anziehungskräfte wirksam sind, die ihre Orientierung bei der Koagulation hindern. Besonders deutlich sieht man diesen Effekt in Anwesenheit von solchen Elektrolyten, welche die Kollagenmizellen umladen. Die Faserbildung tritt sowohl nach links wie nach rechts vom isoelektrischen Punkt auf; im isoelektrischen Punkt entsteht nur ein Gerinnsel ohne besondere Struktur.

Es ließ sich nun in weiterem feststellen, daß die Faserbildungsfähigkeit nicht nur von den Ladungszuständen, sondern auch von vielen anderen Faktoren stark abhängig ist. Von großem Einfluß ist vor allem der ursprüngliche Zustand der Sehnensubstanz. Es scheint, als ob die Faserbildungsfähigkeit des Kollagens von seinem durch biologische und physiologische Faktoren bedingten Zustand abhängig wäre. Die Faserbildungsfähigkeit der verschiedenen, unter sonst gleichen Bedingungen dargestellten Kollagenlösungen ist nämlich ganz verschieden. Aus manchen Sehnensubstanzen lassen sich überhaupt keine faser-

[2]) V. v. Ebner, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. Bd. 3.
[3]) H. Giersberg, Biol. Zbl. **41**, 252 (1921).
[4]) J. Nageotte, C. R. Acad. Sci. **184** (1927); C. R. Soc. Biol. **98** (1928).
[5]) T. Huzella, Die zwischenzellige Organisation (Jena 1941).

bildungsfähige Kollagenlösungen darstellen, und die Statistik spricht dafür, daß insbesondere bei den Kalbssehnen die Faserbildungsfähigkeit in Wintermonaten die geringste ist und im Sommer ihr Maximum erreicht. Jedenfalls ist auch die Darstellungsweise der Kollagenlösung von großem Einfluß.

In letzterer Beziehung ist vor allem die Konzentration derjenigen Säurelösung maßgebend, mit der das Kollagen aus der Sehnensubstanz ausgelöst wird. Nicht weniger wichtig ist ferner auch die bei der Auflösung angewandte relative Menge der Sehnensubstanz. Die Kollagenlösungen wurden nämlich folgenderweise hergestellt. Die Sehnen wurden zunächst zerschnitten, dann mit Äther entfettet und schließlich mit verdünnter Essigsäurelösung 72 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die stark aufgequollene, gallertartige Substanz wurde ausgepreßt, und die Lösung wurde zentrifugiert. Wie die Versuchsergebnisse in der Tabelle I und in der Fig. 1 zeigen, hängt die Konzentration der entstehenden Kollagenlösung stark von der Konzentration der zur Darstellung der Kollagenlösungen angewandten Essigsäurelösung ab; und zwar zeigt diese Abhängigkeit ein Maximum bei einer bestimmten mittleren Konzentration der Essigsäurelösung. Ähnliche Verhältnisse findet man, wenn bei konstanter Konzentration der Essigsäure die relative Menge der Sehnensubstanz variiert wurde (vgl. Tabelle II). Auch in diesem Falle erhält man eine Maximumkurve, indem die gelöste Kollagenmenge bei einer mittleren relativen Sehnensubstanzmenge ein Maximum zeigt (vgl. Fig. 2).

Tabelle II.
Essigsäurekonzentration: $c = 1$ Millimol/Liter.

Sehnensubstanzmenge: g/100 ccm Essigsäure	Trockensubstanz der Kollagenlösung g/100 ccm	Faserbildung
1	0,034	keine
2	0,044	keine
5	0,063	keine
10	0,152	schwach
15	0,176	deutlich
20	0,158	deutlich
25	0,116	schwach
30	0,082	sehr schwach

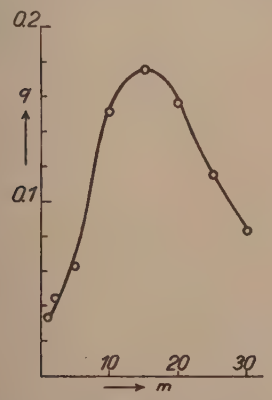


Fig. 2. Die Abhängigkeit der Löslichkeit des Kollagens von der relativen Menge der Sehnensubstanz.

Mit diesen Lösungsverhältnissen zeigt die Faserbildungsfähigkeit eine auffallend enge Beziehung. Es zeigt sich nämlich zwischen den mit verschieden konzentrierten Essigsäurelösungen dargestellten sowie den bei verschiedenen relativen Mengen der Sehnensubstanz erhaltenen Kollagenlösungen ein bedeutsamer Unterschied bezüglich der Faserbildungsfähigkeit. Werden nämlich die auf verschiedene Weise dargestellten Kollagenlösungen mit gleicher Menge von 10proz. Natrium- oder Kaliumchloridlösung versetzt, so läßt sich beobachten, daß das entstehende Gel in Abhängigkeit von der Darstellungsweise der Kollagenlösungen nicht in jedem Falle eine faserige Struktur zeigt, und daß auch die Gele mit faseriger Struktur in dem Charakter des mikroskopischen Bildes wesentliche Unterschiede zeigen. In einem Falle erhält man sehr dünne, stark verfilzte Fibrillen, in anderen dickere, mehr zusammenhangslose und gerade Fädchen. Auffallenderweise ändert sich die Faserbildungsfähigkeit parallel mit der Konzentration der Kollagenlösung. Man erhält nämlich Gele mit ausgesprochener faseriger Struktur nur aus Lösungen von größter Konzentration, also aus denjenigen, die mit Essigsäurelösungen von mittlerer Konzentration und bei Anwendung von mittlerer Menge der Sehnensubstanz dargestellt werden. Bei den aus verdünnten Kollagenlösungen ausgeflockten Gelen läßt sich mikroskopisch keine geordnete Struktur beobachten. Dieses verschiedenartige Verhalten der Kollagenlösungen von verschiedener Konzentration ist nicht auf die verschiedene Konzentration der Essigsäure der bereits fertigen Lösungen zurückzuführen, weil die Unterschiede in der Faserbildungsfähigkeit auch in dem Falle bestehen, wenn die Essigsäurekonzentration der verschiedenen Kollagenlösungen nachträglich ausgeglichen wird. Alle diese Verhältnisse, d. h. das Maximum der Konzentration und dasjenige der Faserbildungsfähigkeit der Kollagenlösungen sind von dem ursprünglichen Zustand der Sehnensubstanz, also von den individuellen Eigenschaften des Versuchstieres abhängig; sie verschieben sich

nämlich nach kleinerer oder größerer Konzentration der Essigsäure bzw. nach kleineren oder größeren Werten der Sehnensubstanzmenge; dem Wesen nach läßt sich aber in allen solchen Fällen feststellen, wenn sich aus der Sehnensubstanz faserbildungsfähige Kollagenlösungen überhaupt darstellen lassen.

3. Diese Versuchsergebnisse sprechen ohne Zweifel dafür, daß das aus der Sehnensubstanz ausgelöste Kollagen kein einheitlicher Stoff ist, sondern aus verschiedenen Anteilen besteht, deren Faserbildungsfähigkeit verschieden ist. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Anteilen können von chemischer oder nur von physikalischer Natur sein. Die Fraktionen können also aus verschiedenen Verbindungen bestehen, sie können aber lediglich in der physikalischer Struktur, möglicherweise in dem Dispersitätsgrad einen Unterschied aufweisen.

Um diese Möglichkeiten zu untersuchen, wurden die vorausgesetzten verschiedenen Bestandteile zu isolieren versucht. Vor allem wurden die Kollagenlösungen elektrophoretisch untersucht. Diese Versuche haben gezeigt, daß die Kollagenlösungen in elektrokinetischer Hinsicht vollkommen einheitlich sind, es sind nämlich keine Bestandteile von verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit vorhanden. Auch die Dialyse war erfolglos. Mit Dialyse ließ sich nur erreichen, daß die Empfindlichkeit der Lösungen gegenüber den Elektrolyten zunahm und daß sich das Maximum der Faserbildungsfähigkeit in dem Sinne verschob, wie sich die elektrische Ladung der Kollagenteilchen geändert hat. Auch mit fraktionierender Koagulation ließen sich keine verschiedenen Fraktionen aus den Lösungen isolieren. Dagegen führten selektierende Adsorptionsversuche zu positiven Ergebnissen. Die Kollagenteilchen sind in essigsaurem Medium positiv geladen und lassen sich dementsprechend an negativen Adsorbenzien — wie z. B. an Quarz, Glas, Aluminiumoxyd usw. — leicht adsorbieren. Somit kann man mit Quarz aus Kollagenlösungen Fraktionen isolieren und zugleich mit Elektrophorese untersuchen, ob in dem Zustande des Kollagens infolge der Adsorption eine Änderung eintritt.

Es wurde von solchen Kollagenlösungen ausgegangen, die durch Einwirkung von Natriumchlorid oder Kaliumchlorid eine starke Faserbildungsfähigkeit zeigten. Es wurde in 500 ccm Kollagenlösung 1,5 g Quarzpulver mit Teilchengröße von 2—3 μ suspendiert, und es wurde die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteilchen gemessen. Es wurde nachher der Quarz auszentrifugiert und die Faserbildungsfähigkeit der Lösungen mikroskopisch untersucht. Dann wurde in der Lösung wieder Quarz suspendiert, die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen gemessen und die Faserbildungsfähigkeit wiederholt untersucht. Diese Versuche wurden mit auszentrifugierten Lösungen öfters wiederholt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle III. Aus den Versuchs-

Tabelle III.

Fraktion	Faserbildung des Filtrates	Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteilchen
I.	sehr deutlich	0,36
II.	deutlich	0,38
III.	schwach	0,39
IV.	sehr schwach	0,37
V.	sehr schwach	0,38
VI.	keine	0,36
VII.	keine	0,37

ergebnissen ist zu ersehen, daß sich die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit des in der Lösung zurückgebliebenen Kollagens dadurch nicht ändert, daß man aus der Lösung Fraktionen isoliert. Dagegen geht die Faserbildungsfähigkeit stark zurück, um schließlich vollkommen auszubleiben. Dies beweist, daß die Kollagenlösung in der Tat einen solchen Bestandteil enthält, der die Faserbildung begünstigt bzw. dessen Vorhandensein eine unerläßliche Bedingung ist, um aus der Lösung ein Gel mit faseriger Struktur erhalten zu können. Dafür spricht auch der Umstand, daß solche Kollagenlösungen, welche sonst keine Faserbildungsfähigkeit zeigen, faserbildend werden, wenn in ihnen solche Quarzteilchen suspendiert werden, die vorher in einer faserbildungsfähigen Kollagenlösung suspendiert wurden. Wird eine solche Suspension mit einem koagulierend wirkenden Elektrolyt versetzt, so läßt sich beobachten, daß die Quarzteilchen mit einem faserigen Gerüst umhüllt werden. Diese Erscheinung tritt sowohl in solchen Kollagenlösungen ein, die ursprünglich keine Faserbildungsfähigkeit zeigen, wie in solchen, aus denen der faserbildende Bestandteil vorher herausadsorbiert wird.

4. Es taucht nun die Frage auf, ob der durch selektive Adsorption isolierte faserbildende Bestandteil des Kollagens in chemischer Zusammensetzung oder lediglich im physikalischen Zustand von den anderen, nicht faserbildenden Bestandteilen des Kollagens abweicht. Dafür, daß lediglich in dem physikalischen Zustand ein Unterschied besteht, spricht insbesondere diejenige experimentelle Tatsache, daß die Kollagenlösun-

gen in elektrophoretischer Hinsicht einheitlich sind, d. h. der adsorbierte und der nicht adsorbierte Anteil keinen Unterschied in der Wanderungsgeschwindigkeit aufweist. Es scheint nämlich unwahrscheinlich zu sein, daß chemisch artverschiedene Substanzen unter gleichen Bedingungen gleiche Wanderungsgeschwindigkeit zeigen.

Um diese Frage weiter zu untersuchen, wurde die Adsorptionsisotherme des Kollagens an Quarz als Adsorbens aufgenommen. Diese Versuche wurden mit einem homodispersen Quarzpulver mit einer Teilchengröße von 2—3 μ ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV und graphisch in der Fig. 3 dargestellt. Nach diesen Versuchsergebnissen ist die Adsorptionsisotherme eine Maximum-Minimum-Kurve. Ganz analoge Adsorptionsisothermen ergeben auch andere Kolloidlösungen, u. a. die Ferrioxydlösung an Adsorbenzien von polarer Natur. Wie bereits in einer vorangehenden Arbeit[6]) gezeigt, ist diese eigenartige Änderung der adsorbierten Menge des Kolloids mit der Solkonzentration auf die kapillarelektrische Zustandsänderung der adsorbierenden Oberfläche infolge der Adsorption der anwesenden Elektrolyte zurückzuführen. In gegebenem Falle hängt die Änderung mit der Wirkung der in der Kollagenlösung vorhandenen Essigsäure zusammen. Es ist nämlich bekannt, daß die Essigsäure die negative Ladung des

Tabelle IV. Die Adsorption des Kollagens an Quarz. Quarzmenge: 1 g/100 ccm Lösung.

Trockensubstanz der ursprünglichen Kollagenlösung c = g/100 ccm	Trockensubstanz der Kollagenlösung n. d. Adsorption c_1 = g/100 ccm	Adsorbierte Menge $a = c - c_1$
0,021	0,011	0,010
0,042	0,024	0,018
0,084	0,046	0,038
0,112	0,092	0,020
0,126	0,123	0,023
0,134	0,102	0,032
0,168	0,120	0,048

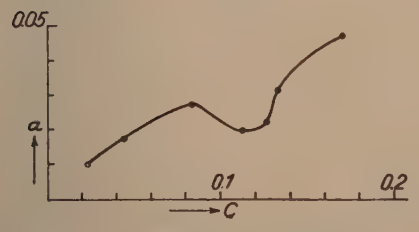


Fig. 3. Die Adsorption des Kollagens an Quarz.

[6]) A. v. Buzágh und E. Kneppo, Kolloid-Z. 82, 150 (1938).

Quarzes mit zunehmender Konzentration vermindert. Damit parallel nimmt auch die Adsorptionsfähigkeit des Quarzes gegenüber den positiv geladenen Kollagenteilchen ab. Die Zunahme der adsorbierten Menge nach dem Minimum der Isotherme steht auch in diesem Falle mit der Massenwirkung im Zusammenhang. Auch diese Feststellungen sprechen zweifellos dafür, daß sich der faserbildende Bestandteil von den andern, nichtfaserbildenden Bestandteilen des Kollagens nur in physikalischem Zustand unterscheidet. Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung hat der folgende Versuch noch weiter bestätigt. Wird das adsorbierte Kollagen, dessen Anwesenheit eine unerläßliche Bedingung der Faserbildungsfähigkeit ist, von den Quarzteilchen mit verdünnter Essigsäure angelöst, so verliert es seine Faserbildungsfähigkeit fast vollkommen, indem sich aus den in dieser Weise erhaltenen Lösungen unter keinen Umständen faserige Gele darstellen lassen, und die Lösungen können auch solchen Kollagenlösungen keine faserbildende Fähigkeit erteilen, die ursprünglich nicht faserbildend sind. Diese Erscheinung läßt sich so erklären, daß der adsorbierte — faserbildende — Anteil aus Sekundärteilchen mit bereits geordneter Struktur besteht, die sich in Essigsäurelösung peptisieren, also in Primärteilchen zerfallen und infolgedessen ihre Faserbildungsfähigkeit verlieren. Somit würde zwischen dem faserbildenden und dem nicht faserbildenden Bestandteil nur in dem Dispersitätsgrad ein Unterschied bestehen, bzw. zur Faserbildung wären nur solche Kollagenlösungen fähig, in denen bereits strukturierte Sekundärteilchen vorhanden sind, die bei der Koagulation als Aggregationskeime wirken und die Aggregation der Kollagenmizellen derart beeinflussen, daß das entstehende Gel eine faserige Struktur erhält.

Ist diese Schlußfolgerung richtig, so sollte man durch entsprechend langsame Koagulation auch aus solchen Kollagenlösungen Gele mit faseriger Struktur darstellen, die ursprünglich keine Faserbildungsfähigkeit zeigen. Um diese Frage zu prüfen, wurde eine Kollagenlösung, aus der man durch schnelle Ausflockung mit Kochsalz keine Faser erhalten konnte, gegenüber einer solchen Essigsäurelösung dialysiert, die bezüglich der Essigsäure von gleicher Konzentration war wie die Kollagenlösung selbst und außerdem pro Liter 0,001 Mol Kaliumchlorid enthielt. Aus der Kollagenlösung wurden in bestimmten Zeitintervallen (täglich) Proben herausgenommen und diese wurden mit 1proz. Kaliumchloridlösung koaguliert, und das entstehende Gel wurde mikro-

skopisch im Dunkelfeld untersucht. In den ersten 48 Stunden ließ sich keine Änderung in der Struktur des Gels beobachten. Am 3. Tag erschienen aber in dem Gel sehr feine Fasern. Bei weiterer Dialyse wurde die Faserbildung immer ausgeprägter und nach etwa 6—7 Tagen hat die Faserbildung ihr Maximum erreicht. Dieser Vorgang läßt sich nicht nur mit Kaliumchlorid, sondern auch mit anderen neutralen Elektrolyten hervorrufen; die Erscheinung ist also unabhängig von der Art des Koagulators. Dieser Versuch beweist wieder, daß die Unterschiede in der Faserbildungsfähigkeit der verschiedenen Kollagenlösungen nicht etwa durch chemische Besonderheiten bedingt sind, sondern auf morphologischen Eigenschaften der submikroskopischen Bausteine beruhen. Die Faserbildung ist somit eine orientierte Koagulation, bei der die Sekundärteilchen, die offenbar bereits selbst eine geordnete Struktur besitzen, als Aggregationskeime wirken. Wie die eben angeführten Versuche zeigen, lassen sich solche als Keime wirkenden Sekundärteilchen durch langsame Koagulation infolge des Hineindiffundierens sehr kleiner Mengen koagulierend wirkender Elektrolyte auch in solchen Kollagenlösungen erzeugen, die ursprünglich zur Darstellung von Gelen mit faseriger Struktur nicht geeignet sind.

Die Ergebnisse der letzteren Versuche erklären auch die Feststellung, daß die Faserbildungsfähigkeit der aus einer und derselben Sehnensubstanz unter verschiedenen Bedingungen dargestellten Lösungen verschieden ist. Das verschiedenartige Verhalten der einzelnen Fraktionen ist offenbar von der Intensität der peptisierenden Wirkung der Essigsäurelösung abhängig. Ist die peptisierende Wirkung gering — dieser Fall liegt bei verdünnten Essigsäurelösungen vor — so wird nur das hochdisperse Kollagen peptisiert; die Sekundärteilchen werden aber nicht herausgelöst. Ist die peptisierende Wirkung sehr stark, und dies ist der Fall bei konzentrierten Essigsäurelösungen, so zerfallen auch die Sekundärteilchen in Primärteilchen, die Lösung ist also auch in diesem Falle nicht faserbildungsfähig. Die Sekundärteilchen können somit — ohne in Primärteilchen zu zerfallen — nur in Essigsäurelösungen von mittlerer Konzentration ausgelöst werden. Das ist die Erklärung dafür, warum die mit verdünnten und mit stark konzentrierten Essigsäurelösungen dargestellten Kollagenlösungen keine oder nur sehr geringe Faserbildungsfähigkeit zeigen, während die Faserbildungsfähigkeit derjenigen Kollagenlösungen, die mit Essigsäurelösungen von mittlerer Konzentration erhalten wurden, sehr deutlich ist. Die Unterschiede zwischen den Sehnensubstanzen der verschiedenen Versuchstiere lassen sich offenbar darauf zurückführen, daß die verschiedenen biologischen und physiologischen Faktoren den durchschnittlichen Dispersitätsgrad der Sehnensubstanz verschiedenartig beeinflussen.

5. Mit diesen Fragen stehen in engem Zusammenhang auch die Probleme der Strukturgestaltung von aus Kollagen bestehenden Adsorptions- und Adhäsionsschichten. Es sind diese Probleme auch vom biologischen Gesichtspunkt aus sehr bedeutsam, weil im Organismus bei der Ausgestaltung von Biostrukturen bereits ausgeformte Oberflächen immer vorhanden sind, und es ist naheliegend, daß diese bereits vorhandenen Oberflächen auf die Ausbildung der Struktur von Biogelen nicht ohne Einfluß sind. Es taucht vor allem die Frage auf, in welchem Maße bei der Adsorption des Kollagens die kapillarelektrischen Eigenschaften der adsorbierenden Oberfläche und diejenigen der Kollagenmizellen bei der Ausgestaltung der Struktur der Adsorptionsschichten eine Rolle spielen. Zu diesen Versuchen hat sich der Quarz als ein sehr geeigneter Stoff erwiesen, indem die elektrische Ladung der Quarzoberfläche mit verschiedenen Elektrolyten zwischen breiten Grenzen veränderbar ist. Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß man auf die sorgfältig polierte und gereinigte Quarzplatte 1—2 ccm Kollagenlösung geschichtet und die Platte 48 Stunden lang in einem Exsikkator stehen gelassen hat. Dann wurde die Platte mit Fuchsinlösung sorgfältig abgespült und die Oberfläche wurde mikroskopisch im Dunkelfeld untersucht. Die zu diesen Versuchen angewandte Kollagenlösung wurde vorher von der Essigsäure durch Dialyse in dem Maße befreit, daß das Kollagen beinahe in isoelektrischen Zustand versetzt wurde, d. h. die in der Lösung suspendierten Quarzteilchen nur eine geringe elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit zeigten.

Die sorgfältig gereinigte, elektrolytfreie, also stark negativ geladene Quarzoberfläche adsorbiert das positiv geladene Kollagen in großem Maße, es entsteht eine Adsorptionsschicht, die mikroskopisch keinerlei Anordnung der Struktur zeigte (vgl. Fig. 4). Wird die negative Ladung der Quarzoberfläche durch Spülung mit verdünnter Kalziumchloridlösung vermindert, so nimmt zwar ihre Adsorptionsfähigkeit ab, es läßt sich aber — wie dies aus Fig. 5 und 6 zu ersehen ist — mit Herabsetzung der negativen Ladung eine mehr und mehr deutliche faserige Struktur beobachten. Im isoelektrischen Punkt bildet sich aber wieder keine Faserstruktur aus.

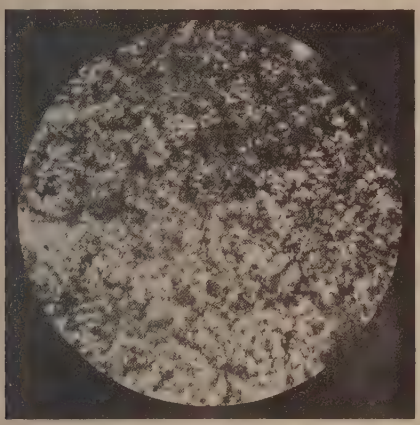


Fig. 4. An reinem Quarz adsorbiertes Kollagen.

Fig. 5. An einer mit 0,01 mol. $CaCl_2$-Lösung abgespülten Quarzoberfläche adsorbiertes Kollagen.

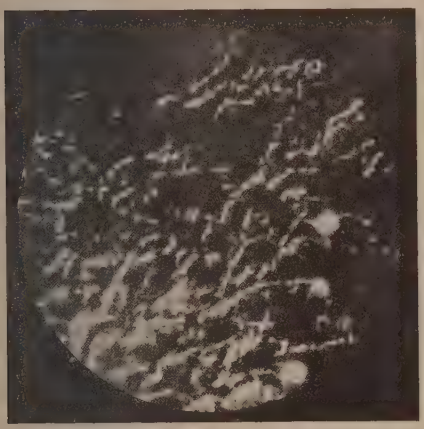


Fig. 6. An einer mit 0,1 mol. $CaCl_2$-Lösung abgespülten Quarzoberfläche adsorbiertes Kollagen.

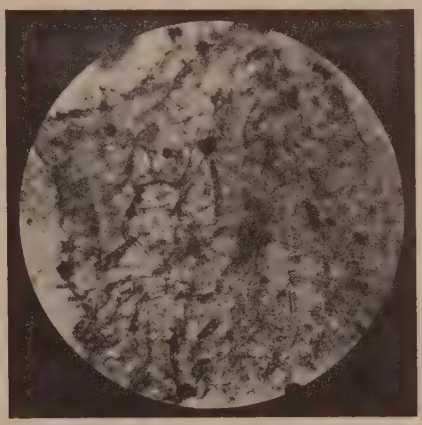


Fig. 7. An Kollagenmembran adsorbiertes Kollagen.

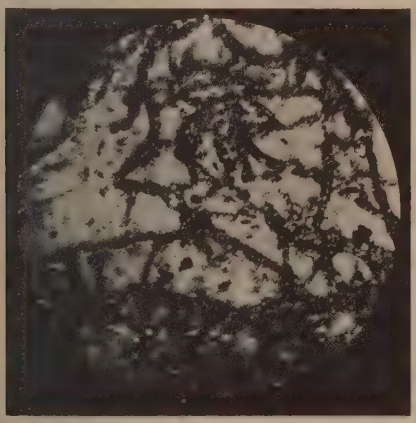


Fig. 8. An Natriumpektinatmembran adsorbiertes Kollagen.

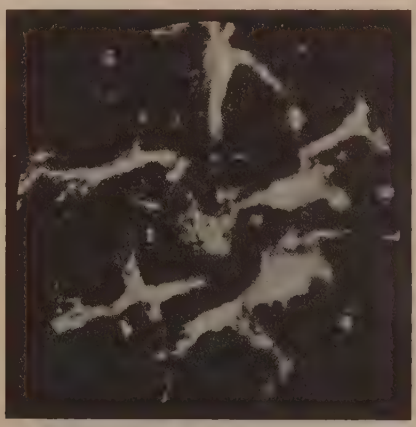


Fig. 9. An Agar-Agar-Membran adsorbiertes Kollagen.

Wird die Quarzoberfläche mit einem höherwertigen Kation — z. B. mit Aluminiumion — positiv umgeladen, so verliert sie vollkommen ihre Adsorptionsfähigkeit. Die Verhältnisse sind somit ganz analog wie bei der Koagulation der Kollagenlösung. Adsorptionsschichten mit faseriger Struktur bilden sich also nur auf solchen Oberflächen, deren negative Ladung zwar gering ist, die sich aber noch nicht im isoelektrischen Punkt befinden.

Dem Wesen nach lassen sich ganz ähnliche Verhältnisse auch bei den Adsorptionsschichten feststellen, die an aus Biokolloiden dargestellten Membranen und Schichten ausgebildet sind. Man kann z. B. auch auf Membranen, die aus Kollagenlösung dargestellt werden, Adsorptionsschichten herstellen. Hat die Membran eine positive Ladung, so adsorbiert sie das essigsaure Kollagen nicht. Wird die Membran mit Alkalihydroxyd negativ umgeladen, so wird sie das Kollagen aus seiner Lösung adsorbieren, und falls ihre negative Ladung nicht allzu groß ist, so zeigt die Adsorptionsschicht eine deutliche faserige Struktur (Fig. 7). Ganz ähnlicherweise lassen sich Adsorptionsschichten mit faseriger Struktur auch an negativ geladenen Schichten von Natriumpektinat sowie an solchen von Agar darstellen (Fig. 8 und 9), während auch an diesen Schichten bei positiver Ladung keine Faserbildung des Kollagens zu beobachten ist. Diese Versuchsergebnisse beweisen deutlich, daß — wie bei der Koagulation der Kollagenlösungen — so auch bei der Adsorption — eine faserige Struktur weder an stark geladenen noch an vollkommen entladenen Oberflächen entsteht, sondern in der Nähe des isoelektrischen Punktes, also in solchem Zustande der Oberfläche, in dem zwischen den Mizellen und der adsorbierenden Oberfläche noch nicht große Anziehungskräfte wirksam sind, die die Mizellen in ihrer Orientation hindern.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Faserbildungsfähigkeit der aus natürlichen Sehnen, insbesondere aus Kalbssehnen, mit verdünnten Essigsäurelösungen dargestellten Kollagenlösungen untersucht.

2. Es wird gezeigt, daß die Faserbildungsfähigkeit von der Darstellungsweise der Kollagenlösung abhängig ist. Maßgebend ist in dieser Beziehung die Essigsäurekonzentration und die bei der Auflösung angewandte relative Menge der Sehnensubstanz. Das Kollagen verhält sich bei der Auflösung in verdünnten Säuren wie die anderen Gele bei der Peptisation. In Abhängigkeit von der Konzentration der Essigsäure erhält man bei konstanter relativer Menge der Sehnensubstanz eine Maximumkurve für die gelöste Kollagenmenge. Bei konstanter Konzentration der Essigsäure ändert sich die gelöste Menge in Abhängigkeit von der relativen Menge der Sehnensubstanz gleichfalls entsprechend einer Maximumkurve.

3. Zu den erwähnten Lösungsverhältnissen zeigt die Faserbildungsfähigkeit eine enge Beziehung. Die Kollagenlösungen, die mit Essigsäurelösungen von mittlerer Konzentration, und diejenigen, die bei Anwendung von mittlerer relativer Menge der Sehnensubstanz erhalten werden, zeigen eine maximale Faserbildungsfähigkeit. Es wird daraus gefolgert, daß das gelöste Kollagen aus verschiedenen Bestandteilen besteht, deren Faserbildungsfähigkeit verschieden ist.

4. Es ließ sich durch selektive Adsorption mit Quarzpulver aus Kollagenlösungen ein Bestandteil isolieren, dessen Anwesenheit eine unentbehrliche Bedingung der Faserbildung ist. Es wird gezeigt, daß zwischen dem durch Adsorption isolierten und dem nicht adsorbierten Anteil des Kollagens nur in der physikalischen Struktur bzw. in dem Dispersitätsgrad ein Unterschied besteht. Der faserbildende Bestandteil besteht wahrscheinlich aus Sekundärteilchen mit geordneter Struktur. Dafür spricht die Tatsache, daß durch langsame Koagulation auch diejenigen Lösungen faserbildend werden, die ursprünglich zur Faserbildung nicht geeignet sind.

5. Es wird die Struktur der aus Kollagenlösungen entstehenden Adsorptionsschichten an verschiedenen negativ geladenen Oberflächen (Quarz, Kollagen-, Natriumpektinat- und Agarmembranen) untersucht. Es wird gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen die Adsorptionsschichten ausgesprochene faserige Struktur aufweisen. Maßgebend ist dafür die elektrische Ladung der adsorbierenden Oberfläche und diejenige der Kollagenteilchen. Analogerweise, wie bei der Koagulation der Kollagenlösungen, tritt weder an stark geladenen noch an vollkommen entladenen Oberflächen die Faserbildung ein, sondern in der Nähe des isoelektrischen Punktes, also in solchem Zustande der Oberfläche, in dem zwischen den Mizellen und der adsorbierenden Oberfläche noch keine großen Anziehungskräfte wirksam sind, die die Mizellen in ihrer Orientierung hindern.

* * *

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Széchenyi-Gesellschaft ausgeführt. Für die Erteilung der materiellen Hilfe spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Über die lichtelektrische Elektronenemission der Gelatine-Farbstoffphosphore.

Von Lajos Gombay (Szeged, Ungarn, z. Z. Leipzig).

(Eingegangen am 2. Juli 1942)

1. Einleitung.

Bei den Untersuchungen des lichtelektrischen Effektes von Gelatine-Farbstoffphosphoren muß man ihre Lichtabsorption und ihre elektrischen Eigenschaften beachten. Da die Gelatine-Farbstoffphosphore auch ein Absorptionsband im Ultravioletten haben[1]), wurde bei der Phosphorbeleuchtung als Lichtquelle eine Analysen-Quarzlampe „Hanau" benutzt. Der Phosphor wurde mit unzerlegtem Licht ohne Linse belichtet. Unter den elektrischen Eigenschaften der Gelatine-Farbstoffphosphore ist die Tatsache besonders wichtig, daß sie einen sehr großen Widerstand besitzen[2]). Aus diesem Grunde wurde der im folgenden benutzte Phosphor ebenso bereitet wie bei unseren bisherigen Arbeiten[3]), nur wurde die Gelatine-Phosphorlösung direkt auf eine Messingscheibe — die als Kathode Verwendung fand — gegossen. Die Schichtdicke des Phosphors wurde mit Hilfe des spezifischen Gewichtes der Gelatine berechnet. Um die Veränderung der Elektronenemission durch die Messingscheibe möglichst auszuschalten, wurde eine dicke Phosphorschicht als Kathode gebraucht. Andererseits kann man größere Schichtdicken als 0,05 mm auf der Messingplatte nicht anwenden, da sie sich bei der Entwässerung im Vakuum aufblähen, wodurch der Kontakt zwischen der Kathode und dem Phosphor an manchen Stellen unterbrochen wird. Deshalb wurden Phosphorschichten mit Dicken von 0,01 bis 0,05 mm benutzt. Ferner muß man möglichst mit kurzer Stromdauer arbeiten, um eine elektrische Aufladung des Phosphors zu vermeiden. Bei der Messung der Stromstärke nach der Aufladungsmethode wurde die Empfindlichkeit des Elektrometers stets so groß gewählt, daß die Anwendung einer sehr kurzen Meßdauer möglich war. Um eine eventuelle Erwärmung des Phosphors durch das ungefilterte Licht der Quarzquecksilberlampe zu verhindern, waren kurze Belichtungsdauern erwünscht, da ja die elektrische Leitfähigkeit des Phosphors von der Temperatur abhängt.

Die Elektronenemission wurde im homogenen elektrischen Feld untersucht. Die Elektroden befanden sich in einem evakuierbaren Glasrohr, das ein aufgekittetes Quarzfenster hatte, das die Ultraviolett-Strahlung durchläßt. Das Vakuum wurde durch eine dreistufige Quecksilberdampf-Metallpumpe erzeugt.

2. Meßergebnisse.

a) Strom-Spannungs-Kurven. In Fig. 1 sind die Strom-Spannungs-Kurven (die Charakteristiken des Rohrs) dargestellt, bei denen Phosphorschichtdicken von 0,01 bis 0,05 mm gebraucht wurden. Die Konzentration des Phosphors war 10^{-2} g Rhodulin Orange N auf cm^3 trockene Gelatine. Die Stromstärke wurde erst von 3 Volt Anodenspannung ab gemessen, da unterhalb dieser Anodenspannung der Emissionsstrom des Phosphors von der Elektronemission des Anodennetzes verändert wurde. Da der Abstand zwischen Anode und Kathode 1 mm war, bedeutet 3 Volt Anodenspannung eine Feldstärke von 30 Volt/cm.

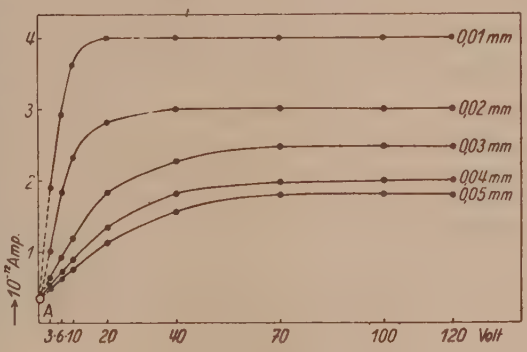


Fig. 1

Die Steilheit der einzelnen Kurven ist um so größer, je kleiner die Schichtdicke ist. Die Sättigungsspannung hängt stark von der Schichtdicke ab, wie aus Tabelle I ersichtlich ist, und zwar derart, daß die erforderliche Sättigungsspannung mit der Schichtdicke zunimmt.

Wenn wir die einzelnen Strom-Spannungs-Kurven in Fig. 1 von 3 Volt bis 0 Volt rückwärts verlängern, dann sehen wir, daß die Stromachse in einem gemeinsamen Punkt („A" in Fig. 1) von

[1]) H. Mischung, Acta Chem. Min. Phys. Szeged **6**, H. 2—3 (1938); Kolloid-Z. **94**, 153 (1941).

[2]) L. Gombay, Acta Chem. Min. Phys. Szeged **7**, 202 (1939); Kolloid-Z. **99**, 1, 28 (1942); **100**, 350 (1942).

[3]) P. Fröhlich und L. Gombay, Kolloid-Z. **94**, **2**, 177 (1941).

allen Kurven geschnitten wird. Man kann daher annehmen, daß der Emissionsstrom bei einer Anodenspannung von 0 Volt von der Schichtdicke unabhängig ist.

Tabelle I.

Schichtdicke (in mm)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Sättigungsspannung (in Volt) . . .	20	40	70	100	100

Tabelle II.

Schichtdicke (in mm)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Gemessene Sättigungsströme (Einheit: 10^{-12} Ampere)	4	3	2,46	2	1,8
Proportionalitätsfaktor K (Einheit: 10^{-12} Ampere mm).	0,4	0,424	0,426	0,4	0,403
Mit K = 0,414 berechnete Sättigungsströme (Einheit: 10^{-12} Ampere)	4,14	2,93	2,49	2,07	1,85

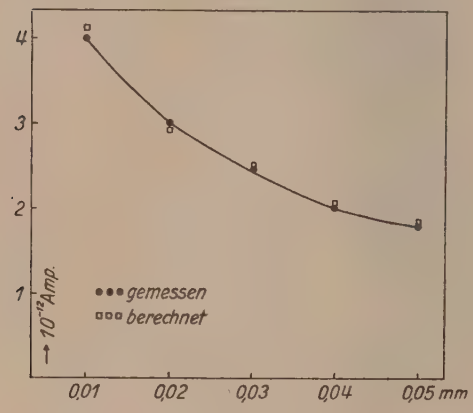


Fig. 2

b) Sättigungsströme. In Fig. 2 und Tabelle II sind die Sättigungsströme eines Phosphors mit der Konzentration $k = 10^{-2}$ g Rhodulin Orange N/cm³ trockene Gelatine als Funktionen der Schichtdicke dargestellt. Man findet eine konstante Proportionalität zwischen Sättigungsströmen und Schichtdicken, die sich in folgender Form schreiben läßt:

$$I = K d^{-\frac{1}{2}},$$

wo I = Sättigungsstrom, K = Proportionalitätsfaktor, d = Schichtdicke des Phosphors bedeutet.

In der dritten Reihe der Tabelle II sind die einzelnen Proportionalitätsfaktoren aufgeführt, die man bei verschiedenen Schichtdicken erhält. Der Mittelwert ist: $K = 0{,}414 \cdot 10^{-12}$ Amp. mm, die größte Abweichung: $0{,}014 \cdot 10^{-12}$ Amp. mm, d. h. 3,4 Proz. In der vierten Reihe der Tabelle II und in Fig. 2 sind auch die mit $K = 0{,}414 \cdot 10^{-12}$ Amp. mm berechneten Sättigungsströme wiedergegeben.

Die Sättigungsströme sind vom Elektrolytgehalt der Gelatine stark abhängig. Die Ergebnisse, die man bei gewöhnlicher und elektrolytfreier Gelatine erhält, zeigen die Fig. 3 und die Tabelle III. Die Proportionalität zwischen Schichtdicke und Sättigungsstrom besteht bei beiden Gelatine-Arten, doch der Proportionalitätsfaktor K ist bei elektrolytfreier Gelatine ungefähr dreimal so groß wie bei der gewöhnlichen Gelatine. Dementsprechend sind die Sättigungsströme bei elektrolytfreier Gelatine auch dreimal größer.

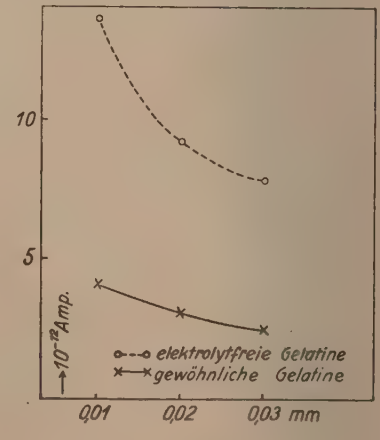


Fig. 3

Die Sättigungsströme hängen auch von der Farbstoffkonzentration des Phosphors ab. Den Sättigungsstrom als Funktion der Farbstoffkon-

Tabelle III.

Schichtdicke (in mm)	0,01	0,02	0,03
Bei gewöhnlicher Gelatine gemessene Sättigungsströme (Einheit: 10^{-12} Ampere)	4,1	3,1	2,5
Proportionalitätsfaktor K (Einheit: 10^{-12} Ampere mm)	4,1	4,39	4,34
Bei elektrolytfreier Gelatine gemessene Sättigungsströme (Einheit: 10^{-12} Ampere)	13,6	9,2	7,8
Proportionalitätsfaktor K (Einheit: 10^{-12} Ampere mm)	13,6	13	13,5
Verhältnis der Sättigungsströme zwischen gewöhnlicher und elektrolytfreier Gelatine	3,32	2,97	3,12

zentration zeigt die Fig. 4. (Die gebrauchte Phosphorschichtdicke war 0,01 mm.) Aus dieser Figur ist zu ersehen, daß der Sättigungsstrom von der Farbstoffkonzentration exponentiell abhängt.

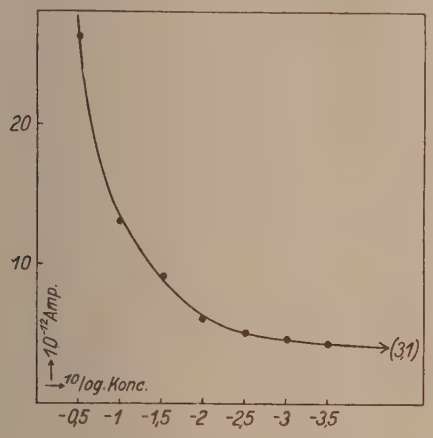


Fig. 4

Für den Sättigungsstrom spielt auch die Erhitzung der Gelatine eine wichtige Rolle, wie man das aus Tabelle IV sehen kann. Nach dem Erhitzen bekommt man durchschnittlich 1,74mal größere Sättigungsströme als vor der Erhitzung. Die größte Abweichung ist bei $k = 10^{-12}$ Rhod. Or. N/cm³:0,2 · 10^{-12} Amp., das sind 11,5 Proz. Die Sättigungsströme wurden nach der Erhitzung so gemessen, daß der Phosphor nach der gleichmäßigen Temperaturerhöhung (3° C/min) bis auf 150° C noch drei Stunden lang bei konstanter Temperatur von 150° C gehalten wurde. Nach der Erhitzung wurde der Phosphor bis zur Abkühlung in einen mit $CaCl_2$ gefüllten, evakuierbaren Exsikkator gebracht.

Nachdem die Elektronenemission der erhitzten Phosphore gemessen war, lagen sie einen Tag bei Zimmerfeuchtigkeit, wonach eine neue Messung des Sättigungsstromes unternommen wurde. Diese neuen Meßergebnisse zeigen die 5. und 6. Reihe der Tabelle IV. Aus diesen Zahlen ersieht man, daß die Sättigungsströme bei Wasseraufnahme kleiner werden (durchschnittlich 0,8-mal) als unmittelbar nach dem Erhitzen.

3. Deutung der Ergebnisse.

Bei 0 Volt Anodenspannung fließt unabhängig von der Schichtdicke stets dieselbe Stromstärke. Man kann daher annehmen, daß die lichtelektrisch wirksame Schichtdicke kleiner ist als die kleinste,

Tabelle IV.

^{10}log. Konzentration	reine Gelatine	—3,5	—3	—2,5	—2	—1,5	—1	—0,5
Vor der Erhitzung gemessene Sättigungsströme (Einheit: 10^{-12} Ampere)	3,1	4,2	4,6	5,1	6,2	9	13	26,2
Nach der Erhitzung gemessene Sättigungsströme (Einheit: 10^{-12} Ampere)	5,6	7,5	7,8	8,6	12	16	21	42
Vielfaches der vor der Erhitzung gemessenen Sättigungsströme	1,81	1,79	1,7	1,69	1,94	1,78	1,55	1,61
Einen Tag nach der Erhitzung gemessene Sättigungsströme (Einheit: 10^{-12} Amp.)	4,7	6,6	6,5	7,1	9,1	13,9	14,7	28,6
Vielfaches der nach der Erhitzung gemessenen Sättigungsströme	0,85	0,81	0,83	0,82	0,76	0,87	0,70	0,68

die von mir gebraucht wurde. Selbstverständlich muß man auch annehmen, daß diese lichtelektrisch wirksame Schichtdicke bei jeder Schichtdicke gleich ist.

Da die Gelatine aus Mizellargitter-Bruchstücken besteht, kann man eine Analogie zwischen „Kristallphosphoren" und Gelatine-Farbstoffphosphoren ziehen. Man muß aber stets daran denken, daß man eine strenge räumliche Periodizität der Atome nur bei einem idealen Kristall findet, während bei der Gelatine nur eine statistische Periodizität der Mizellargitter-Bruchstücke besteht. Als „Aktivator"[4]) braucht man bei den Gelatine-Farbstoffphosphoren den Farbstoff, der in das Gitter eingebaut wird. Mit diesem eingebauten „Phosphorogenzusatz" wird der Gelatine-Farbstoffphosphor aktiviert, da dieser die „Störstellen" liefert. Da Lumineszenz und lichtelektrischer Strom auch bei der reinen Gelatine vorhanden sind, muß man annehmen, daß die erregende Absorption nicht nur an den Störstellen, sondern in dem ganzen Gitter stattfindet[5]). Aus diesen Überlegungen ergibt sich dann zwanglos, daß der lichtelektrische Strom mit der Konzentration des Farbstoffes zunimmt, da die Anzahl der Störstellen — die eine maßgebende Rolle bei den lichtelektrischen Effekten spielen — mit der Konzentration des Phosphors zunimmt.

Erhitzte Gelatine-Farbstoffphosphore geben größere lichtelektrische Stromstärken als die unerhitzten. Dies kann man deuten als Zunahme der Anzahl der Störstellen im Phosphor bei der Erhitzung. Unter der Wirkung der Wärmeabsorption können die Kolloidteilchen abgebaut werden, und es entsteht auf diese Weise eine feinere Struktur. Nach anderer Auffassung[6]) zerreißen in solchen Fällen nicht die Hauptvalenzketten, sondern sie werden aus einer gestreckten Form in eine geknäuelte Form überführt und kehren nicht in die gestreckte Lage zurück.

Die Abgabe des Wassers der Gelatine bei der Erhitzung[7]) kann eine ebenso wichtige Rolle spielen wie bei Kristallhydraten die Abgabe des Kristallwassers[8]). Da ich als Lichtquelle eine gewöhnliche Quarzquecksilberlampe brauchte und reines Wasser erst unterhalb 185 mμ Licht merklich zu absorbieren beginnt, konnte eine Elektronenabgabe des Wassers in meinen Untersuchungen kaum in Frage kommen[9]). Die starke Abhängigkeit der Elektronenemission vom Wassergehalt rührt wohl daher, daß die Wasserhülle der Gelatinemizellen — wie die Kristallwasserhülle bei den Kristallhydraten[10]) — die Elektronenabgabe in der lichtelektrisch wirksamen Schicht hindert. Auch deshalb fließt eine größere Stromstärke bei den erhitzten wasserarmen Gelatine-Farbstoffphosphoren als bei den nichterhitzten. Wenn der erhitzte Phosphor bei Zimmerfeuchtigkeit Wasser aufnimmt, so nimmt die Stromstärke dementsprechend ab.

4. Zusammenfassung.

Es wurde die lichtelektrische Elektronenemission der Gelatine-Farbstoffphosphore bei verschiedener Schichtdicke und Farbstoffkonzentration untersucht. Die Resultate sind folgende:

1. Zwischen Schichtdicke und Elektronenemission besteht eine strenge Proportionalität.

2. Die Elektronenemission nimmt mit der Konzentration des Farbstoffes zu.

3. Nach der Erhitzung fließt eine größere Stromstärke.

Die Meßergebnisse werden auf Grund ihrer Analogie zu den Kristallphosphoren in einfacher Weise gedeutet.

* * *

Vorliegende Arbeit wurde in der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig vollendet. Für die vielseitige Beihilfe und die vielen wertvollen Ratschläge möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Professor Ostwald herzlichst danken. Auch Herrn Professor Pál Fröhlich, Direktor des Instituts für Experimentalphysik an der Horthy Miklós Universität Szeged, spreche ich für die freundliche Anregung und sein ständiges Interesse meinen besten Dank aus.

[4]) N. Riehl, Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz (Berlin 1941), S. 4.
[5]) N. Riehl, loc. cit., S. 102.
[6]) E. Manegold, Kolloid-Z. **96**, 206 (1941).
[7]) L. Gombay, Kolloid-Z. **100**, 350 (1942).
[8]) A. Predwoditelew und Blinow, Z. Physik **42**, 60 (1927); **44**, 207 (1927).
[9]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen (Berlin 1928), 120.
[10]) A. Predwoditelew und Blinow, loc. cit.

Aus dem Laboratorium für biologische Physik der Universität Bukarest (Rumänien).

Die Oberflächenspannung und die Oberflächenenergie des gesättigten Dampfes.

Von N. und F. Barbulescu (Bukarest, Rumänien).

(Eingegangen am 14. Mai 1942)

I.

Es sind 12 Jahre, seitdem der eine[1]) von uns vorgeschlagen hat, den Begriff der Oberflächenspannung auch auf den gesättigten Dampf zu übertragen. Spätere Untersuchungen von J. L. Shereshefsky zeigten die Berechtigung dieses Gesichtspunktes, so daß man heute von der Oberflächenspannung des gesättigten Dampfes sprechen kann als von einer physikalischen Größe, deren Wirklichkeit von den verschiedensten Betrachtungen bestätigt wird.

Das Prinzip der Kontinuität der Zustände, das von Andrews entdeckt wurde, bestätigt ebenfalls die Wirklichkeit dieser Größe: entsprechend diesem Prinzip existiert kein wesentlicher Unterschied zwischen den Aggregat-Zuständen der Materie. Man kann von einem Zustand zum anderen durch eine kontinuierliche Folge von physikalischen Übergangszuständen übergehen: der flüssige und der gasförmige Zustand sind bloß zwei entfernte Stadien derselben kontinuierlichen Zustandsfolge. So sind wir gezwungen anzunehmen, daß alle Größen, die einen physikalischen Zustand bestimmen, längs der ganzen Kette von Umwandlungen stets zu finden sind. Infolgedessen sollten alle beim Studium der Flüssigkeiten benutzten Größen auch auf Dämpfe übertragen werden können. Bekanntlich wird diese Schlußfolgerung von den Tatsachen bestätigt: nur die Oberflächenspannung wurde lange Zeit für den Dampfzustand ignoriert. Durch unsere Arbeiten wird auch diese Größe, entsprechend Andrews Prinzip, allgemein nachgewiesen.

Man könnte bei oberflächlicher Betrachtung meinen, daß die Oberflächenspannung, die an das Vorhandensein einer freien Oberfläche gebunden ist, nicht auf Dämpfe übertragbar ist. Der Einwand ist unbegründet; denn nach unseren heutigen Vorstellungen kann man getrost bei dem gesättigten Dampf von einer begrenzenden Oberfläche an der Berührungsstelle mit der betreffenden Flüssigkeit sprechen.

Als völlig neu in unserer Beweisführung ist folgendes anzusehen: der gesättigte Dampf darf als ein Medium angesehen werden, das eine Oberflächenspannung aufweist. An der Berührungsfläche desselben mit der betreffenden Flüssigkeit wirkt eine Grenzflächenspannung σ_g, die durch die Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit und die Oberflächenspannung α des gesättigten Dampfes bestimmt wird.

Die Messung der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten ergibt, wie ersichtlich, die Größe σ_g; bei tieferen Temperaturen, wo der Einfluß des Dampfdruckes zu vernachlässigen ist, fällt allerdings σ_g mit der eigentlichen Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ zusammen. Was die Oberflächenspannuug α des Dampfes betrifft, so hat sie sich bis heute einer direkten Messung entzogen; sie läßt sich nur rechnerisch ermitteln, wie wir[2]) in einer früheren Arbeit gezeigt haben.

Unsere Berechnung geht von der bekannten Beziehung zwischen dem äußeren Dampfdruck f, dem inneren Druck P_d und dem idealen kinetischen Druck p aus:

$$f + P_d = p. \qquad (1)$$

Der ideale Druck p hängt nur von der Temperatur ab; der innere Druck P_d ändert sich dagegen mit der Krümmung der Oberfläche, gemäß der Formel von Laplace. Wenn für $T =$ Konst. der begrenzende Meniskus seine Krümmung ändert, ändert sich auch P_d, was nach (1) die Änderung des Dampfdruckes f bedingt. Es ist dies die einfachste und unmittelbarste Erklärung des Kelvin-Effektes[3]).

Betrachten wir das Steigen der Flüssigkeit in einem Kapillarrohr vom Radius R, das mit einem weitlumigen Rohr kommuniziert. In dem weiteren Gefäß sind die Oberfläche der Flüssigkeit

[1]) N. Barbulescu, Physik. Z. 31, 48 (1930).

[2]) N. Barbulescu, a. a. O.

[3]) G. Lippmann [C. R. Acad. Sci. 152, 239 (1911)] hat den Kelvin-Effekt zu erklären versucht, indem er die Flüssigkeit mit einem porösen System verglich, durch das der Dampf mit Leichtigkeit hindurchgeht. Da in einem Kapillarrohr der konkave Meniskus höher steht, verglichen mit der freien waagerechten Oberfläche, sollte er also einem kleineren Druck f entsprechen.

Wenn die Erklärung Lippmanns richtig wäre, sollte der Dampfdruck um so kleiner ausfallen, je höher die Flüssigkeitsschicht ist, was keinesfalls der Wirklichkeit entspricht: die Erfahrung lehrt, daß der Dampfdruck unabhängig von der Dicke der Flüssigkeitsschicht ist. Das Versagen der Lippmann-Erklärung beweist, daß die Verminderung des Dampfdruckes f nicht der Höhe, sondern der Form des konkaven Meniskus zuzuschreiben ist.

sowie die Kontaktfläche mit dem Dampf eben. Bezeichnen wir mit K_d den inneren Druck des Dampfes und mit f_0 seinen Druck auf der ebenen Fläche, dann haben wir, nach (1):

$$f_0 + K_d = p. \tag{2}$$

In dem Kapillarrohr weist die Flüssigkeit einen konkaven Meniskus auf, die dem mit ihm in Berührung kommenden Dampf einen konvexen Meniskus aufzwingt. Der Dampfdruck f und der innere Druck P_d genügen hier der Beziehung (1). Aus (1) und (2) folgt unmittelbar daß:

$$f_0 - f = P_d - K_d \tag{3}$$

eine Beziehung, die besagt, daß die Änderung des Dampfdruckes in dem Kelvin'schen Versuch ausschließlich der Änderung des inneren Druckes des gesättigten Dampfes zuzuschreiben ist.

Schreiben wir nun die Laplace'sche Formel für den sphärischen Meniskus dieses Dampfes. Dies zwingt uns, das Vorhandensein eines Faktors α der Oberflächenspannung des Dampfes anzunehmen, der analog dem bei Flüssigkeiten vorhandenen hier eingeführt wird:

$$P_d = K_d + \frac{2\alpha}{R}, \tag{4}$$

Andererseits haben wir nach Kelvin:

$$f_0 - f = hg\delta, \tag{5}$$

wo h die Höhe der Flüssigkeit in dem Kapillarrohr, δ die Dichte des gesättigten Dampfes und g die Schwerebeschleunigung bedeuten. Aus (3), (4) und (5) folgt:

$$\alpha = \frac{1}{2} Rh\delta g, \tag{6}$$

eine Formel, die die Berechnung der Oberflächenspannung des gesättigten Dampfes aus der Steighöhe der entsprechenden Flüssigkeit erlaubt.

Man kann zum selben wichtigen Resultat gelangen, indem man noch einen anderen Weg beschreitet: Nach einem bekannten Satz der Hydrostatik ist die Grenzflächenspannung zweier Phasen gleich der Differenz ihrer Oberflächenspannung, wenn die Spannung der einen eine kleine Aktivität aufweist. Für den vorliegenden Fall kann man also schreiben:

$$\sigma_g = \sigma - \alpha. \tag{7}$$

Betrachten wir zuerst die Flüssigkeit als von ihrem gesättigten Dampf befreit; es sei D ihre Dichte. Die hydrostatische Gleichgewichtsbedingung gibt:

$$K_f = P_f + hDg, \tag{8}$$

wo K_f der innere Druck der Flüssigkeit für die ebene Oberfläche und P_f dieselbe Größe für den sphärischen Meniskus bedeuten. Wir haben des weiteren, nach der Formel von Laplace:

$$P_f = K_f - \frac{2\sigma}{R}. \tag{9}$$

Aus (8) und (9) erhält man:

$$\sigma = \frac{1}{2} RhDg, \tag{10}$$

eine Formel, die die Berechnung der „eigenen" Oberflächenspannung der Flüssigkeit erlaubt.

Lassen wir nun an der Kontaktoberfläche den gesättigten Dampf eintreten, so entsteht eine Grenzflächenspannung σ_g. Die Bedingung des hydrostatischen Gleichgewichts lautet:

$$f_0 + K_f = f + P_f + hDg \tag{11}$$

und schließlich die Formel von Laplace für den konkaven Meniskus der Flüssigkeit:

$$P_f = K_f - \frac{2\sigma_g}{R}. \tag{12}$$

Aus (5), (11) und (12) erhält man:

$$\sigma_g = \frac{1}{2} Rhg(D - \delta), \tag{13}$$

eine Formel, die die Grenzflächenspannung Flüssigkeit/Dampf zu berechnen erlaubt. Wenn man nun in (7) die Formeln (10) und (13) einführt, erhält man die Beziehung (6).

Unter Benutzung der experimentellen Ergebnisse von Ramsay-Shields[4]) haben wir die Oberflächenspannung der Dämpfe folgender Stoffe zur Verfügung: Äthyläther, Methylformiat, Äthylazetat, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chlorbenzol, Essigsäure, Methyl- und Äthylalkohol. In allen diesen Fällen haben wir ein interessantes Verhalten beobachten können: die Größe α weist ein Maximum in der Nähe der kritischen Temperatur auf. Die Temperatur dieses Maximums ist eine reduzierte Temperatur, die 0,91 der kritischen Temperatur beträgt.

Diese Ergebnisse sind von Shereshefsky[5]) auf einem ganz anderen Weg bestätigt worden. Er hat die Formel:

$$\frac{d \cdot \log_{10} \delta}{dT} = \frac{0{,}4343}{T_k (1 - T_m/T_k)}$$

aufgestellt, wo T_k die kritische Temperatur und T_m die des Maximums der Oberflächenspannung α bedeuten. Mittels dieser Beziehung hat Shereshefsky die Maxima für 19 organische Verbin-

[4]) W. Ramsay und J. Shields, Z. physik. Chem. 12, 433 (1893).

[5]) J. L. Shereshefsky, J. physic. Chem. 34, 1947 (1930).

dungen berechnet, die mit unseren Ergebnissen vorzüglich übereinstimmen.

Derselbe Verfasser hat auch eine Formel erhalten, die mit einer annehmbaren Annäherung die Änderung von α mit der Temperatur zu berechnen erlaubt[6]):

$$\alpha = \frac{\Delta T_k}{d_k^{1/3} M^{2/3}} (1 - T/T_k)^{0,9}\, \delta\,, \qquad (14)$$

wo M das Molekulargewicht, d_k die kritische Dichte und Δ eine Konstante, die für alle nichtassoziierte Substanzen denselben Wert aufweist, bedeuten.

Bei dieser Gelegenheit sei es mir erlaubt, auf eine kleine Unstimmigkeit zwischen den Formeln, die den Dampfdruck eines kugelförmigen Flüssigkeitstropfen wiedergeben, aufmerksam zu machen. Die oben erwähnte hydrostatische Ableitung führt zu

$$f = f_0 + \frac{\sigma_g}{D - \delta} \cdot \frac{2}{R}. \qquad (15)$$

Nach der Beweisführung von H. v. Helmholtz[7]) hat man aber:

$$RT \log \frac{f}{f_0} = \frac{2\sigma_g \delta}{DR},$$

wo die Dichte δ im Nenner fehlt. Das Fehlen dieses Faktors ist der Tatsache zu verdanken, daß die von Helmholtz gedachte isotherme Destillation nicht allen Wirklichkeitsbedingungen Rechnung trägt: Es trägt nämlich, wenn die Masse des Tropfens um dm kleiner wird, nicht diese ganze Flüssigkeitsmenge zur isothermen Destillation bei. Ein Teil dm_d bleibt in unmittelbarer Nähe des Tropfens, um den durch die Verdampfung freigewordenen Raum zu erfüllen, so daß die der isothermen Destillation tatsächlich unterworfene Flüssigkeitsmenge nicht dm, sondern $dm - dm_d$ ist.

Der bekannte Kreisprozeß ergibt dann:

$$(dm - dm_d)\, RT \log \frac{f}{f_0} = \sigma_g\, ds$$

und indem wir $ds = 8\pi R \cdot dR$ und $dm - dm_d = 4\pi R^2 (D - \delta)\, dR$, einführen, erhalten wir leichter die Formel (15).

II.

Der Begriff der molekularen Oberflächenenergie wurde zuerst von Wi. Ostwald[8]) eingeführt. Er ist der erste, der die Wichtigkeit der Größe $\sigma V_m^{2/3}$ für die Bestimmung des Molekulargewichtes der Flüssigkeiten entdeckte. Nach Eötvös[9]) und Ramsay-Shields ändert sich die molekulare Oberflächenenergie mit der Temperatur gemäß der Formel:

$$\sigma_g V_m^{2/3} = K(\tau - d), \qquad (16)$$

wo $\tau = T_k - T$ und d eine Konstante von unbekannter Natur bedeuten. Wir schreiben die Formel mit σ_g, weil die Oberflächenspannung, die diesem Gesetz folgt, in Gegenwart des gesättigten Dampfes bestimmt wird.

Die vorgeschlagenen theoretischen Erklärungen der Formel (16) haben sämtlich zu einer einfacheren Formel ohne die Konstante d geführt. Dies hat nichts Überraschendes: in allen diesen theoretischen Betrachtungen hat man die unvermeidliche Gegenwart des Dampfes vergessen. Unter Vernachlässigung dieser ist allerdings die Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit, die in der Formel von Eötvös eingeführt werden soll:

$$\sigma V_m^{2/3} = K\tau. \qquad (17)$$

Wir können also sagen, daß die empirische Formel von Eötvös die Zustandsgleichung der Grenzfläche flüssig/dampfförmig darstellt, während die theoretische Formel (17) die richtige Zustandsgleichung der Flüssigkeitsoberfläche wiedergibt.

Das Erscheinen der Konstante d in der Zustandsgleichung der Grenzfläche läßt sich unseres Erachtens wie folgt begründen: Wir nehmen an, daß die Oberflächenkräfte einer Flüssigkeit nicht in einer idealen Ebene lokalisiert sind, wie man es für gewöhnlich annimmt, sondern in einer allerdings sehr dünnen Schicht auftreten. In dem unteren Teil dieser Schicht wirkt die eigentliche Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit, die aber regelmäßig unter dem Einfluß des Dampfes abnimmt, so daß an der oberen Grenze der Schicht schließlich nur die Grenzflächenspannung σ_g zur Wirkung kommt.

Bezeichnen wir mit L die Arbeit, die geleistet wird, wenn man eine Molekularfläche von der Oberflächenspannung σ zu σ_g überführt:

$$L = \int_{\sigma}^{\sigma_g} \sigma\, ds.$$

Setzen wir hierbei eine isotherme Umwandlung: $\sigma s = k\tau$ voraus, dann wird

$$L = -k\tau \int_{\sigma}^{\sigma_g} \frac{ds}{s},$$

[6]) J. L. Shereshefsky, J. physic. Chem. **35**, 1712 (1931).

[7]) H. Helmholtz, Wiedemanns Ann. **27**, 508 (1886).

[8]) Wi. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. (Leipzig 1891), **1**, 541.

[9]) R. Eötvös, Wiedemanns Ann. **27**, 448 (1886).

wobei, unter Berufung auf (17):

$$\sigma_g V_m^{2/3} = K \tau e^{-\frac{L}{k\tau}},$$

erhalten wird. Es ergibt sich wie ersichtlich eine allgemeinere Formel der Gleichung der Grenzflächen flüssig/dampfförmig[10]). Für Temperaturen, die genügend weit von der kritischen liegen, kann man nun setzen:

$$\sigma_g V_m^{2/3} = K\left(\tau - \frac{L}{k}\right).$$

Indem wir hier $d = \frac{L}{k}$ setzen, finden wir wieder die Formel (16). Dies heißt, daß die Konstante d der Eötvösschen Gleichung eine Größe darstellt, die der Arbeit zur Überführung einer Molekularoberfläche von der Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit zur Grenzflächenspannung σ_g proportional ist. Wir haben gezeigt, daß bei höheren Temperaturen die Gleichung (18) besser die Beobachtungsergebnisse als die Formel von Eötvös wiedergibt.

Auch die eigene Oberflächenenergie $\sigma V_m^{2/3}$ läßt sich durch einfache Ausdrücke, die für die normalen Flüssigkeiten gültig sind, darstellen. In der Tat erhält man bei der Integration der Clausius-Clapeyron schen Gleichung, unter der bekannten Einschränkung des Konstantbleibens der Verdampfungswärme:

$$\log f = -\frac{\overline{\lambda}}{RT} + \text{konst.},$$

wo $\overline{\lambda}$ einen Mittelwert der Verdampfungswärme darstellt. Wenn wir diese Formel in einem Temperaturgebiet, das durch T_k und T bestimmt wird, anwenden, bekommen wir:

$$T \log \frac{\pi}{f} = \frac{\overline{\lambda}}{RT_k}\tau,$$

wo π den kritischen Druck bedeutet. Indem wir diesen Ausdruck mit (17) kombinieren, erhalten wir:

$$\sigma V_m^{2/3} = k \cdot T \log \frac{\pi}{f}, \quad \text{wo: } k = \frac{K R T_k}{\overline{\lambda}},$$

eine Gleichung, die sich sehr gut bis in die Nähe des kritischen Punktes bewährt[11]).

Die Konstante k ändert sich sehr wenig mit der Natur der Flüssigkeit. Die Erklärung ist leicht gegeben: im Ausdruck für k bleiben die Faktoren K und R für alle Flüssigkeiten konstant. Andererseits ist $\overline{\lambda}$ die Verdampfungswärme bei der Siedetemperatur T_s[12]). Somit muß das Verhältnis $\overline{\lambda}/T_k$ für alle Flüssigkeiten denselben Wert haben, da T_s bekanntlich eine reduzierte Temperatur ist.

Die Existenz der Oberflächenspannung α zwingt uns, den Begriff der Oberflächenenergie auch auf den gesättigten Dampf zu übertragen. Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse von Ramsay-Shields haben wir[13]) den Ausdruck $\alpha V_m^{2/3}$ für 6 organische Substanzen berechnet, wobei wir zum folgenden interessanten Ergebnis gekommen sind: die molekulare Oberflächenenergie ändert sich mit der Temperatur, wobei sie ein Maximum aufweist. Die Temperatur dieses Maximums ist eine reduzierte Temperatur, wie man es aus der nachfolgenden Tabelle ersehen kann.

Äthyläther	$T_m/T_k = 0{,}756$
Methylformiat . . .	0,766
Äthylazetat	0,771
Tetrachlorkohlenstoff	0,761
Benzol	0,753
Chlorbenzol	0,763
Mittelwert .	0,761

Um die Zustandsgleichung der Oberfläche des gesättigten Dampfes zu erhalten, nehmen wir die Formel (14) und multiplizieren beide Glieder mit $V_m^{2/3}$. V_m bedeutet hier das Molekularvolumen des gesättigten Dampfes. Man hat:

$$\alpha V_m^{2/3} = \Delta T_k \left(\frac{\delta}{d_k}\right)^{1/3}\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{0,9},$$

was sich auch zu

$$\alpha V_m^{2/3} = K \tau^{0,9} \delta^{1/3} \quad \text{mit } K = \frac{\Delta T_k^{0,1}}{d_k^{1/3}}$$

umformen läßt.

Wir haben diese Zustandsgleichung mit Hilfe der numerischen Angaben, die einer Arbeit von Shereshefsky[14]) entnommen wurden, geprüft. Die Ergebnisse sind aus den nachstehenden Tabellen zu ersehen.

---

[10]) Die allgemeinste Form dieses Ausdrucks ist

$$\sigma_g V_m^{2/3} = K \tau^n e^{-\frac{a\tau^2 + b}{\tau}};$$

siehe N. Barbulescu, J. chim. Physique 29, 418 (1932).

[11]) N. Barbulescu, Bull. Soc. Sci. Cluj 4, 251 (1928).

[12]) N. Barbulescu, Bull. Soc. Sci. Cluj 8, 462 (1936).

[13]) N. Barbulescu, Tensiunea superficială a vapoarei saturante, Analele Academiei Române, memoriile secţiunei ştiinţifice, serie III, tomul XVI, mem. 14 (Bukarest 1941).

[14]) J. L. Shereshefsky, J. physic. Chem. 35, 1712 (1931).

Äthyläther

t	$\alpha V_m^{2/3}$ beob.	ber.
20	51,96	51,31
50	61,93	60,35
80	64,91	64,31
110	62,90	61,39
140	50,72	51,36
170	29,40	30,86
185	13,34	14,47

Methylformiat

t	$\alpha V_m^{2/3}$ beob.	ber.
50	55,09	55,33
80	61,71	62,12
110	62,47	62,89
140	56,30	57,42
170	42,36	44,16
200	18,27	19,84

Äthyazetat

t	$\alpha V_m^{2/3}$ beob.	ber.
90	64,76	63,95
120	68,78	68,91
150	68,48	68,57
180	60,97	61,46
210	46,09	45,51
240	16,06	16,68

Tetrachlorkohlenstoff

t	$\alpha V_m^{2/3}$ beob.	ber.
90	73,09	72,22
120	79,03	78,99
150	79,42	80,81
180	76,37	77,22
210	67,67	67,32
240	44,44	49,64
270	15,22	20,97

Benzol

t	$\alpha V_m^{2/3}$ beob.	ber.
90	70,29	69,74
120	77,48	77,21
150	80,84	80,45
180	76,46	77,16
210	68,36	68,69
240	51,21	53,13
280	17,19	20,32

Chlorbenzol

t	$\alpha V_m^{2/3}$ beob.	ber.
150	79,50	79,70
180	85,23	85,71
210	85,85	87,83
240	83,81	87,17
270	74,95	77,40
300	62,66	62,27
320	47,00	47,86
333	39,65	36,02

Wie man sieht, bewährt sich die Formel ziemlich gut. Die Übereinstimmung wird bei Temperaturen, die von kritischen genügend entfernt sind, besser.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Ergebnisse früherer Arbeiten über die Oberflächenspannung und die Oberflächenenergie des gesättigten Dampfes zusammengefaßt und vervollständigt.

1. Wir gaben eine Formel zur Berechnung der Oberflächenspannung des gesättigten Dampfes.

2. Diese Oberflächenspannung weist ein Maximum auf bei einer Temperatur, die durchwegs 0,91 der kritischen Temperatur beträgt.

3. Wir haben eine kleine nötige Berichtigung der Helmholtzschen Beweisführung, betreffend den Dampfdruck eines sphärischen Flüssigkeitstropfens, gefunden.

4. Wir haben die Natur der Konstante d der Formel von Eötvös-Ramsay-Shields erklärt.

Wir haben die molekulare Oberflächenenergie einiger gesättigter Dämpfe berechnet, mit dem Ergebnis, daß die Größe $\alpha V_m^{2/3}$ sich mit der Temperatur ändert und ein Maximum bei der reduzierten Temperatur 0,76 aufweist.

6. Wir haben für die Oberflächenenergie des gesättigten Dampfes eine der Eötvösschen analoge Zustandsgleichung aufgestellt, die sich für die studierten Stoffe vorzüglich bewährt.

Aus dem Laboratorium für angewandte Biochemie und Chemie, Saragossa (Spanien).

Eine Strömungsmethode zur Bestimmung von Teilchenzahlen.

*Von Eduard Galvez Laguarta (Saragossa, Spanien)**).

(Eingegangen am 11. April 1942)

Die Werte der Teilchenzahlen in Kolloiden kann man experimentell durch Auszählen und Summieren einer größeren Zahl von Beobachtungen ermitteln. Wenn man die Beobachtungen in einem hinreichend begrenzten Volumen anstellt, so ergibt sich bei festen Systemen die Notwendigkeit einer Erweiterung der Beobachtung auf verschiedene Volumina, während bei flüssigen Systemen im allgemeinen die Ortsveränderung zufolge der Brownschen Bewegung der Mizellen hinreichend ist. Indessen haben unsere Erfahrungen gezeigt, daß sich auch für monodisperse flüssige Systeme die Strömungsmethode[1]), die in unserem Laboratorium zum Zwecke der Bestimmung von Brownschen Beweglichkeiten der Teilchen entwickelt wurde, und bei der das untersuchte Sol mit einer bestimmten Geschwindigkeit durch die ultramikroskopische Kammer strömt, auch für die Ermittlung von Teilchenzahlen mit besonderem Vorteil herangezogen werden kann. Diese Methode kann in gleicher Weise Verwendung finden für Kolloide, bei denen wir entweder die Teilchenzahl oder die Teilchengröße bestimmen wollen, wobei dann die beschriebene Kompen-

*) Übersetzt von K. Hoffmann (Leipzig).

[1]) Galvez, Univ. Ber. 8 (Saragossa 1931) und Galvez, Kolloid-Z. 99, 85 (1942).

sationsmethode wertvolle Dienste leistet. Es ist außerdem auch möglich, beide Größen mit der gleichen experimentellen Anordnung in kurzer Zeit zu bestimmen, womit sich z. B. der Koagulationsverlauf in wenig stabilen Systemen, wie sie beispielsweise viele Aerosole darstellen, ermitteln läßt.

In dieser Arbeit soll ein kurzer Überblick über die wesentlichen Grundzüge der Bestimmung der Teilchenzahl nach der Strömungsmethode gegeben werden. Jede Konzentrationsbestimmung von Teilchenzahlen führt auf eine Quotientenbildung einer bestimmten Teilchenzahl und dem entsprechenden Zählvolumen zurück. Bei den gebräuchlichen Auszählverfahren mit einem festen, definierten Zählvolumen sorgt die Brown'sche Bewegung für einen ständigen Wechsel der Mizellen, so daß man durch genügende Ausdehnung der Beobachtungsdauer zu einigermaßen genauen Mittelwerten gelangen kann. Umgekehrt läßt sich bei der Strömungsmethode das Zählvolumen beliebig vergrößern und damit entsprechend der während der Versuchsdauer zu zählenden Teilchen die erforderliche Genauigkeit sicherstellen.

Grundlagen der Methode.

Bei der Strömungsmethode wird also die Anzahl der Teilchen bestimmt, die mit gleichförmiger Geschwindigkeit durch eine definierte Fläche hindurchströmen. Das in Frage kommende Volumen ist dann gegeben als Produkt aus Zählfläche, Strömungsgeschwindigkeit und Beobachtungszeit. Bei dem Versuch können die Beobachtungsdauer, die Strömungsgeschwindigkeit und die Verdünnung des kolloiden Systemes beliebig, und zwar so ausgewählt werden, daß sich für die Beobachtung die optimalen Bedingungen ergeben und die gewünschte Genauigkeit erreicht wird. Der Querschnitt des Volumens läßt sich dabei entsprechend den optischen Verhältnissen des Beobachtungs- und Beleuchtungssystems einstellen und kann dann ein für allemal konstant gehalten werden.

Für die Ermittlung der Teilchenzahl gibt es nach dieser Methode zwei Möglichkeiten. Einerseits können die bei bekannter Strömungsgeschwindigkeit in einem bestimmten Volumen enthaltenen Teilchen gezählt werden, d. h. die Beobachtungszeit wird als unabhängige Variable gewählt, oder aber es kann auch eine bestimmte Teilchenzahl ausgezählt werden und dann aus der dazu erforderlichen Zeit das entsprechende Volumen errechnet werden. Es ist dabei wesentlich, daß in dem System eine gleichförmige und konstante Strömungsgeschwindigkeit erzeugt wird, deren Größe dann auf einfache Weise bestimmt werden kann. Das gesuchte Zählvolumen wird hierbei als Produkt der Strömungsgeschwindigkeit, der Beobachtungszeit und dem Querschnitt senkrecht zur Strömung gefunden.

Auszählen der Teilchen.

Wie schon im letzten Abschnitt ausgeführt, lassen sich die Bestimmungen ausführen, indem man entweder die während bestimmter Beobachtungsdauer durch die Zählfläche hindurchgehenden Teilchen oder umgekehrt die für eine bestimmte Teilchenzahl erforderliche Zeitdauer ermittelt. Für den praktischen Gebrauch ist das letztere Verfahren vorzuziehen, da für die erste Methode entweder ein Metronom oder eine Assistenz benötigt würde. In der Praxis dürfte bei Bestimmung von 200 bis 300 Teilchen für die meisten Fälle eine ausreichende Genauigkeit zu erreichen sein.

Ermittlung des Zählvolumens und experimentelle Anordnung.

Die Bestimmung des Zählvolumens erfordert die Kenntnis des Zählquerschnittes, der Strömungsgeschwindigkeit und der Beobachtungsdauer. Die Begrenzung des Zählquerschnittes erfolgt in zwei Dimensionen, Breite und Tiefe. Die Breitenbegrenzung läßt sich in einfacher Weise durch eine Okularteilung bewirken, und die Dimension durch bekannte Methoden (Vergrößerung, Mikrometer usw.) ermitteln.

Die Tiefenbegrenzung könnte in einfacher Weise durch die Tiefenschärfe des Beobachtungsmikroskopes erfolgen. Da diese aber nicht hinreichend scharf begrenzt ist, ist es besser, diese Begrenzung durch die Ausdehnung des Beleuchtungsfeldes vorzunehmen, wie dies in dem Spaltultramikroskop nach Zsigmondy[2]) der Fall ist.

Diese Typen sind also den Kardoid- oder Paraboloidkondensatoren, bei denen die Tiefenbegrenzung nicht genau definiert ist, vorzuziehen.

Zum leichteren Einfüllen der Proben ist die von Biltz[3]) angegebene Kammer besonders geeignet, bei der man auch die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit in einfacher Weise einstellen kann.

An einfachen Hilfsmitteln, um eine geeignete Strömungsgeschwindigkeit zu erzielen, kann man

[2]) Zsigmondy, Physik. Z. **14**, 975 (1913); Zsigmondy und Bachmann, Kolloid-Z. **14**, 293 (1914).

[3]) Biltz, Ultramikroskopische Beobacntungen (Göttingen 1904).

z. B. einen definierten hydrostatischen Überdruck anwenden oder auch die Wanderung in einem elektrischen Felde heranziehen; diese letztere Methode ist dabei besonders für monodisperse Systeme geeignet.

Bei der hydrostatischen Methode ist es vorteilhaft, die Rohrquerschnitte so zu wählen, daß man einige Dezimeter Überdruck anlegen kann. Es muß darauf geachtet werden, daß die Flüssigkeit am unteren Niveau ohne Tropfenbildung und Wirbelbildung abfließen kann.

Es ist indessen weit bequemer, die Strömung mit Hilfe eines elektrischen Feldes hervorzurufen, wobei nur die beiden Elektroden so weit auseinanderliegen, daß die Entstehung von sekundären Reaktionsprodukten die Messung nicht beeinflussen kann. Die Spannung bleibt bei Verwendung von Akkumulatoren genügend konstant, wobei die Spannung durch einen Widerstand variiert werden kann. Für die Vornahme von Messungen ist nach dieser Methode zunächst zu empfehlen, mit Hilfe eines Voltmeters eine Eichkurve zwischen angelegter Spannung und Verschiebungsgeschwindigkeit aufzustellen, um etwa auftretende Störungen erkennen zu können.

Zusammenfassung.

Es wird in Verallgemeinerung einer schon früher beschriebenen Strömungsmethode zur Bestimmung von Brown'schen Beweglichkeiten in kolloiden Systemen vorgeschlagen, auch Teilchenzahlbestimmungen nach der Strömungsmethode auszuführen. Es werden hierbei die in einer bestimmten Zeit bei gegebener Strömungsgeschwindigkeit durch eine Fläche senkrecht zur Strömung hindurchgehenden Teilchen gezählt.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).

Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XII*).

Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien)[1]). (Eingegangen am 5. September 1942)

Nach meiner Theorie besitzen auch die durch Elektrolyse gewonnenen Metallniederschläge einen Verwachsungskonglomeratbau. Es müßte also alles über den Bau, die Verunreinigung, die Auflösung, das Wachsen usw. der Salzkristallsysteme Gefundene in entsprechendem Sinn auf diese Niederschläge in Kraft sein.

Die Menge des innerlich eingeschlossenen Wassers.

Bearbeitet mit B. Petrow.

Wir haben bestimmt, wie groß der Wasserverlust eines bei verschiedenen Stromdichten abgeschiedenen Ag-Niederschlages ist.

Die Lösung enthielt 120 g $KAg(CN)_2$ und 32 g KCN in 5 Liter Wasser. Temperatur: 21°. Die beiden Elektroden waren aus Platin. Die Anode wurde immer genügend dick mit Silber bedeckt.

In der Tabelle I sind die Stromdichte, die Stromspannung, die Dauer der Elektrolyse und der Wasserverlust bei 95° (20 Stunden) und 560° (20 Stunden) angegeben.

Die Katnode mit dem Ag-Niederschlag wurde zunächst immer bis zur Gewichtskonstanz an der Luft bei 40° getrocknet.

Aus den in Tabelle I angegebenen Ergebnissen dieser unserer Untersuchungen ersieht man, daß bei Erhöhung der Stromspannung, d. h. bei Vergrößerung der Abscneidungsgeschwindigkeit, zuerst die Menge des in der Ag-Masse innerlich eingeschlossenen Wassers steigt und dann abfällt.

Tabelle I.

Stromdichte Ampère	Spannung Volt	Elektrolysendauer Stunden	Wasserverlust bei 95°	Wasserverlust bei 560°
			Proz.	Proz.
0,05	0,4	4	0,01	0,01
0,06	0,7	4	0,00	0,01
0,08	1	3	0,00	0,01
0,05	1,9	3	0,00	0,02
0,08	2,4	4	0,00	0,04
0,09	2,5	4	0,01	0,04
0,08	2,9	4	0,01	0,04
0,09	3	4	0,03	0,05
0,11	3,2	4	0,02	0,03
0,12	3,3	4	0,01	0,01
0,13	3,4	4	0,01	0,00

In dem langsam gebildeten Niederschlag mit größeren und besser orientierten Elementarkriställchen ist die Menge an eingeschlossenem Wasser bzw. wässeriger Lösung klein.

*) *Infolge technischer Schwierigkeiten kann die XI. Mitteilung dieser Serie erst im folgenden Hefte erscheinen. — Schriftleitung.*

[1]) Deutsch bearbeitet von H. J. Breitner (Leipzig).

Bei Vergrößerung der Abscheidungsgeschwindigkeit steigt die Menge des in den Metallverwachsungskonglomeraten eingeschlossenen Wassers bzw. wässeriger Lösung, aber es vergrößern sich dabei auch die Dimensionen, d. h. die Breite der Kapillaren und Vakuolen zwischen den einzelnen Elementarkriställchen. Dadurch vergrößert sich die Menge des Wassers, welches bei dem Trocknen des Niederschlages abdampfen wird. Wenn dieser zweite Einfluß genügend gestiegen ist, beginnt die Verminderung der Menge des bei 95° bzw. 560° abdampfenden Wassers.

Die Zersetzungsspannung und der disperse Bau fester Systeme.

Bearbeitet mit B. Petrow und N. Kolarow.

Nach meiner Theorie muß die Zersetzungsspannung z. B. des Silberions in wässerigen Lösungen außer von der Zusammensetzung des zersetzenden Salzes, von der Konzentration, der Temperatur, dem Druck usw. noch von dem Bau der Kathode (Anode) als Realkristallsystem abhängen. Falls die Kathode genügend alt ist als Verwachsungskonglomerat muß die Zersetzungsspannung höher liegen als bei Verwendung einer Kathode mit frisch elektrolytisch dargestelltem Ag-Niederschlag bei im übrigen gleichen Bedingungen.

Die Zersetzungsspannung der Ag-Ionen auf den Silberkathoden muß sich bei der Elektrolyse an erster Stelle aus ihrer Entladungsarbeit ergeben, an zweiter aus der Energieschwelle, die zur Bildung der neuen Kristallkeime überwunden werden muß bzw. die Energie zum Aufwachsen oder Auflösen der bereits formierten Kriställchen, und zuletzt aus der Anzahl und der Aktivität der aktiven Stellen. Je älter eine Ag-Kathode ist, desto mehr wird sie sich wie eine fremde Kathode verhalten, und desto höhere Stromspannung wird notwendig sein, um neue Keime auf ihr entstehen zu lassen.

Verwendet wurden Fällbäder von $KAg(CN)_2$ mit bestimmtem Überschuß an KCN, zwei Platinelektroden, vorläufig immer genügend dick mit Silber bedeckt, und ein Rührer mit 70 Umdrehungen pro Minute. Temperatur: 23°. Oberfläche der Elektroden: 3×2 cm. Volumen der Lösung: 500 oder 1000 ccm.

Frische und alte Ag-Niederschläge haben wir dargestellt durch schnelle (höhere Stromspannung) und langsame (niedrigere Stromspannung) Erzeugung des Niederschlages aus dem gleichen Bade.

Beim Arbeiten nach der klassischen Methode zur Bestimmung der Zersetzungsspannung[2]) sind die Bedingungen dafür vorhanden, daß auf der Oberfläche der alten und der frischen Niederschläge bei der allmählichen Erhöhung der Spannung immer ganz frische Verwachsungskonglomerate entstehen können und dadurch die Feststellung der genauen Unterschiede in der Zersetzungsspannung der frischen und der alten Niederschläge unmöglich machen. Unabhängig davon ist die Genauigkeit dieser Methode nicht genügend groß, daß die im voraus erwarteten Unterschiede sicher gemessen werden könnten.

Darum haben wir die Spannung der galvanischen Kette ausgemessen, die aus verschieden alten kathodisch niedergeschlagenen Ag-Verwachsungskonglomeraten und einer bei je zwei Messungen möglichst konstanten kreisförmigen Ag-Platte besteht.

Am Beispiel genauer erklärt, haben wir in folgender Weise gearbeitet.

Wir haben immer Paare von Messungen ausgeführt. Zuerst fällten wir das Silber, z. B. bei 0,8 Volt, und erniedrigten dann im Laufe von 5 Tagen die Spannung bis auf z. B. 0,05 Volt. Nach 10 Minuten langem Auswaschen mit Wasser der Kathode, des Rührers und der jetzt eingetauchten kreisförmigen Ag-Platte mit konstantem Verhalten wurde die Spannung der Kette, die aus dem unter diesen Bedingungen dargestellten alten Ag-Niederschlag und der kreisförmigen Ag-Platte bestand, möglichst schnell in demselben $KAg(CN)_2$-Bade gemessen.

Gleich nach dieser Messung erzeugten wir aus dem gleichen Bade mit der bei der ersten Fällung benutzten Ag-Anode z. B. in 5 Minuten bei 1,6 Volt einen Niederschlag. Nach Auswaschen und Bilden der Kette zwischen den so dargestellten frischen Ag-Verwachsungskonglomeraten und derselben kreisförmigen Ag-Platte wurde die Spannung dieser zweiten Kette gemessen und dieselbe mit der Spannung der früher formierten Kette mit altem Ag-Niederschlag verglichen.

Wir haben immer Paare von Messungen mit alten Niederschlägen und gleich auf denselben Elektroden niedergeschlagenen frischen Ag-Verwachsungskonglomeraten ausgeführt, und damit die übrigen Versuchsbedingungen konstant gehalten.

Dabei wurde die Messung der Kettenspannung immer schnell ausgeführt, damit die beiden

[2]) W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II. Teil (Leipzig 1936).

Ag-Verwachsungskonglomerate ihren Bau und ihr sonstiges Verhalten möglichst wenig während der Messung verändern.

Während des Niederschlagens alter Ag-Systeme wurde der ganze Apparat mit einer Glocke aus Holz und Glas bedeckt, unter welche noch drei Kristallisierschalen mit verdünnter KOH gestellt wurden. Nur der Motor des Rührers befand sich außerhalb dieser Glocke. Dadurch wurde das Abdampfen und die Karbonisierung des Zyanidbades vermindert.

Unsere Versuche wurden also so ausgeführt, daß alle Bedingungen bei jedem Paar des Niederschlagens außer der Abscheidungsgeschwindigkeit möglichst gleich waren. Die beiden Metallsysteme, aus denen die Ketten gebildet wurden, waren ebenfalls möglichst vollkommen mit Wasser ausgewaschen.

Viele unserer so ausgeführten Versuche haben gezeigt, daß sich bei den in Frage kommenden Ketten die frischen Niederschläge, die bei unseren Versuchen nicht länger als in 5 Minuten gefällt wurden, auflösen, d. h. als Kathoden teilnehmen, und daß der größte von uns beobachtete Unterschied zwischen der Spannung der Kette: alter elektrolytisch dargestellter Ag-Niederschlag/Ag-Platte und in kurzer Zeit gefällter frischer elektrolytisch dargestellter Ag-Niederschlag/Ag-Platte bis zu 0,004 Volt erreichen kann.

Der größte Unterschied wurde beobachtet, wenn wir nach Erniedrigung der Spannung innerhalb von zwei Tagen auf 0,17 Volt das ganze System noch 6 Tage unter denselben Bedingungen hielten. Die letzte Zeit ist notwendig, damit sich die „frischen Stellen" des Niederschlages in alte umwandeln können. Der frische Niederschlag wurde in 5 Minuten bei 1,6 Volt hergestellt.

Bei längerer Abscheidung des frischen Niederschlags — unter gleichen anderen, oben angegebenen Bedingungen — nimmt der Niederschlag in der Kette als Anode teil, d. h. wächst auf, indem bei genügend längerer Zeit des Niederfällens die Spannung der Kette durch ein Maximum geht, wie das aus den in der Tabelle II angegebenen zwei Beispielen zu ersehen ist.

Tabelle II. Die beiden alten Niederschläge wurden in Dauer von 7 Tagen gefällt, in welcher Zeit die Spannung von 1,2 Volt allmählich bis zu 0,14 Volt erniedrigt wurde.

Kette	Dauer des Fällens des frischen Niederschlages bei 1,2 Volt	Der Niederschlag ist geladen	Spannung der Kette in Volt
	I. Serie von Ausmessungen:		
Alter Niederschlag, kreisförmige Ag-Platte	—	—	0,002
Frischer Niederschlag, kreisförmige Ag-Platte	30 Sek.	—	0,0003
	7 Min.	+	0,0018
	20 Min.	+	0,0014
	30 Min.	+	0,03
	5 Stdn.	+	0,001
	II. Serie von Ausmessungen:		
Alter Niederschlag, kreisförmige Ag-Platte	—	—	0,0007
Frischer Niederschlag, kreisförmige Ag-Platte	30 Sek.	—	0,0003
	7 Min.	+	0,0015
	20 Min.	+	0,0007
	30 Min.	+	0,06
	7 Stdn.	+	0,001

In einer folgenden Arbeit werde ich die Umkehrung der Richtung des Stromes und des so großen Unterschiedes zwischen der Spannung der Kette, an welcher in kurzer und längerer Zeit gefällter Ag-frischer Niederschlag teilnimmt, vom Standpunkt meiner Theorie aus erklären.

Zusammenfassung.

Durch Bestimmen des Wasserverlustes beim Erhitzen der bei verschieden schnellen Elektrolysen hergestellten Ag-Niederschläge wurde festgestellt, daß diese Niederschläge einen Verwachsungskonglomeratbau besitzen.

Durch Ausmessung der Spannung der Ketten, gebildet aus alten und frischen elektrolytisch dargestellten Ag-Niederschlägen, wurde bewiesen, daß die Zersetzungsspannung eines in Wasser gelösten Salzes außer anderem von dem Bau der Kathode als Realkristallsystem abhängt.

Aus der kolloidchemischen Abteilung des Pharmazeutischen Instituts der Reichsuniversität Gent (Belgien).

Die Bestimmung der Oberflächenaktivität von Saponinen.

*Von R. Ruyssen (Gent, Belgien).**) (Eingegangen am 20. Juli 1942)

Bekanntlich werden vorwiegend nur statische Methoden zur Messung der Oberflächenspannung kapillaraktiver hochmolekularer Verbindungen benutzt. Unter diesen nehmen die Saponine wegen ihrer bemerkenswerten physiologischen Eigenschaften und ihrer besonderen chemischen Struktur eine ausgezeichnete Stellung ein.

In den primären makromolekularen Teilchen sind hier gleichzeitig hydrophile und hydrophobe Atomgruppen vorhanden, die sich durch Säurehydrolyse in eine lösliche Glukosidfraktion und eine unlösliche Sapogeninfraktion trennen lassen.

Obgleich man noch wenig Genaues über die chemische Feinstruktur der letzteren weiß, kann man doch sagen, daß sie aus kondensierten zyklischen Kohlenwasserstoffringen (Sterinen, Triterpenderivaten) zusammengesetzt sind, die nicht wie die Harze in sauren und neutralen Medien vollständig unlöslich und gegen Wasser vollkommen hydrophob sind.

Nach den Anschauungen von Deveaux, Langmuir, Adam u. a. kann man annehmen, daß sich die Saponinteilchen an der Wasseroberfläche mit ihren polaren Gruppen nach dem Innern der Flüssigkeit zu orientieren, während die Saponinkerne einer abstoßenden Kraft unterliegen. Gerade diese Orientierung bewirkt die Änderung der Oberflächenspannung, da die Grenzfläche eine bessere Absättigung der zwischenmolekularen Kräfte gestattet.

Eine derartige dipolare Struktur hat die bekannte Oberflächenadsorption zur Folge, die sich in wässerigen Lösungen molekularer Verbindungen (langmolekularen Alkoholen, Säuren usw.), falls die Moleküle nicht allzuviel größer sind als die des Wassers, augenblicklich einstellt.

Die Oberflächenspannung solcher Lösungen kann mit denselben Methoden gemessen werden, die für reine Flüssigkeiten durchaus genaue Werte liefern. Dies gilt aber nicht für hochmolekulare Verbindungen, wie z. B. Saponine, in deren Lösungen die Teilchen nur langsam (manchmal erst nach einigen Stunden) in die neu entstandene Oberfläche diffundieren können. Man kann feststellen, daß hierbei die dynamischen Methoden (Stalagmometrie, Maximaldruck von Gasblasen), wie sie auch mehrmals in unserem Laboratorium ausgeführt worden sind, stets zu hohe Werte liefern.

Grundsätzlich kommt man hier nur mit den statischen Methoden, bei denen eine meßbare Kraft mit der Oberflächenspannung ins Gleichgewicht gestellt wird, zum Ziel. So wird bei der Abreißmethode mit einem Dynamometer die Kraft gemessen, die nötig ist, um einen Körper von der Flüssigkeitsoberfläche abzureißen. Auf diesem Prinzip beruht das bekannte Tensiometer von Le Comte de Nouy.

Verschaffelt[1]) hat die alte Methode von Gay-Lussac durch eine genauere physikalische Meßmethode ersetzt, bei der die Kraft bestimmt wird, die notwendig ist, um einen Metallzylinder von der Flüssigkeitsoberfläche loszureißen. Das Gewicht G ist dann gegeben durch die Gleichung:

$$G = \pi r^2 d a g \sqrt{2}\, f(a/r).$$

Hierbei ist r der Radius des Metallzylinders, g die Erdbeschleunigung, d die Dichte der Lösung, a die Kapillarkonstante der Lösung (bekanntlich ist $a = \sqrt{\frac{2\sigma}{d g}}$, wobei σ die Oberflächenspannung ist). Die Funktion f wird durch eine Reihe von Werten für r/a in organischen Flüssigkeiten mit bekannter Oberflächenspannung von Verschaffelt[2]) bestimmt.

Um nach der obenstehenden Gleichung die Oberflächenspannung einer Lösung berechnen zu können, müssen die a-Werte bekannt sein. Von zahlreichen reinen Flüssigkeiten und auch von verdünnten wässerigen Lösungen sind eine Reihe von a-Werten bekannt. Daraus können durch Reihenentwicklung der Wert der Funktion f und aus diesem wieder die genauen a-Werte ermittelt werden. Diese Methode ist zwar recht genau, hat jedoch bei Saponinlösungen den Nachteil, daß der Flüssigkeitsfilm kurz vor dem Abreißen des Zylinders zerstört wird, wodurch die Messung selbst, wenn auch nur in geringem Maße, beeinflußt wird. Dadurch wird etwa ein Fehler des Endresultates hervorgerufen, der einem Gegengewicht von einigen 0,1 mg entspricht. Auf diese

*) Übersetzt von H. Peter (Leipzig).

[1]) J. E. Verschaffelt, Wis-en Natuurkundig Tijdschrift **2**, 182 (1925); Bull. Acad. Roy. Belgique Cl. d. Sc. **14**, 530 (1928).

[2]) J. E. Verschaffelt, Bull. Acad. Roy. Belgique **14**, 663 (1928).

Weise bestimmten wir die Oberflächenspannungs-Konzentrations-Kurven einer Reihe gereinigter Saponine[3]). Für Sapoalbin (gereinigtes Saponinum purum album Merck, extrahiert aus weißer Seifenwurzel) ließ die Regelmäßigkeit der Ergebnisse zu wünschen übrig.

Es wurde eine gewisse Streuung der Werte um eine Kurve festgestellt, wobei die stark abweichenden Werte vernachlässigt wurden. Dies ist die Folge der Deformierbarkeit des Oberflächenfilms dieser sehr leicht löslichen Saponine.

Um die Veränderung der Oberflächenspannung mit der Zeit durch kontinuierliche Messungen ohne Verletzung des Flüssigkeitsfilms verfolgen zu können, haben wir einer Arbeitsweise den Vorzug gegeben, die auf dem Prinzip von Wilhelmy beruht. Hierbei wird der Oberflächenkontakt zwischen der Flüssigkeit und dem darin eintauchenden Körper (in unserem Falle eine rechteckige Platte) auf ein Minimum reduziert.

Diese Platte wird an einer Kettenwaage aufgehangen und ihr Gewicht tariert. Danach wird sie auf die Flüssigkeit herabgelassen, oder besser die Flüssigkeit wird gehoben, so daß die Platte eintaucht, und man stellt durch Auflegen eines Gewichtes G das Gleichgewicht wieder her.

Die Flüssigkeit übt bekanntlich eine (gewöhnlich) nach innen gerichtete Zugkraft, die von der Oberflächenspannung herrührt, aber auch einen nach aufwärts gerichteten hydrodynamischen Auftrieb aus. Dann gilt die Gleichung:

$$g\,G = 2\,(b + d)\,\sigma \cos\theta - b\,d\,h\,p\,g. \qquad (1)$$

Hierin ist b und d die Breite und Dicke der Platte, Θ der Randwinkel, p die Dichte der Lösung (die der Luft wird vernachlässigt), h die Eintauchtiefe und g die Erdbeschleunigung.

Die Platte muß sorgfältig bearbeitet sein und ihre untere Kante muß genau horizontal aufgehangen werden, so daß das verdrängte Volumen die Form eines Parallelepipeds mit den Abmessungen b, d und h hat.

Außerdem muß die Platte vollkommen benetzt sein, so daß $\Theta = 0$ und $\cos\Theta = 1$ ist.

Eine gründliche Entfettung mit Chromat-Schwefelsäure und ein nachfolgendes gründliches Abspülen mit destilliertem Wasser ist Vorbedingung.

Bei konstantbleibender Belastung G soll jede Veränderung der Oberflächenspannung einer entsprechenden Veränderung der Eintauchtiefe proportional sein. Man muß dann, um das Gleichgewicht der Waage wieder herzustellen, die Flüssigkeit um den Wert dh, der gleichwertig mit der Änderung $\Delta\sigma$ der Oberflächenspannung ist, senken. Entsprechend der Gleichung (1) gilt dann:

$$g\,\Delta G = 2\,(b + d)\,\Delta\sigma - b\,d\,p\,g\,\Delta h. \qquad (2)$$

Nimmt man an, daß die Dichte der Flüssigkeit während der Messung sich nicht ändert, so kann man schreiben:

$$\Delta\sigma = a\,\Delta h,$$

wobei

$$a = \frac{b\,d\,p\,g}{2\,(b + d)} \qquad (3)$$

ist.

Die Konstante a ist als Geschwindigkeitskonstante der experimentellen Einstellung anzusehen.

Die Beobachtung der Änderung der Oberflächenspannung mit der Änderung der Eintauchtiefe ist Gegenstand verschiedener in der Literatur erschienener Abhandlungen[4]).

Das Arbeiten nach der Methode von Wilhelmy hat allerdings eine gewisse Schwierigkeit: bei gleichbleibender Belastung der Waage muß die Eintauchtiefe mit einem Kathetometer gemessen werden, und die Genauigkeit, die hierbei erreicht wird, läßt stets zu wünschen übrig.

Darüber hinaus tritt bei den Saponinfilmen eine gewisse Hysteresis auf, so daß sich erst nach einer gewissen Zeit die mit der Oberflächenspannung übereinstimmende Eintauchtiefe einstellt. Wir haben dem durch eine Arbeitsweise entsprochen, die darin besteht, daß wir bei Änderung der Oberflächenspannung das Gleichgewicht der Waage durch Änderung des Ausgleichsgewichtes G bei gleichbleibender Eintauchtiefe wiederhergestellt haben. Ferner haben wir dafür gesorgt, daß die Eintauchtiefe immer gleich 0 ist, d. h. daß sich die untere Kante der Platte genau in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels befindet. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (2) in

$$g\,G = 2\,(b + d)\,\sigma,$$

so daß

$$\sigma = \frac{g\,G}{2\,(b + d)}. \qquad (4)$$

ist, und die Oberflächenspannung in jedem Augenblick gemessen werden kann. Die Oberflächenspannung ist immer proportional der Be-

[3]) R. Ruyssen und M. Wiygaerts, Meded. Konikl. Vl. Acad. Wetensch. Belg. Jaarg. 3, 13 (1942).

[4]) A. Dognon und L. Gougerot, Bull. Soc. Chim. biol. 23, 230 (1941); D. G. Dervichian, J. phys. Ra. 6, 221 (1935); W. D. Harkins und F. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 59, 2189 (1937); A. Frumkin, Z. physik. Chem. 116, 466 (1925).

lastung G der Waage und die Genauigkeit der Messung hängt davon ab, mit welcher Genauigkeit G bestimmt werden kann, wenn der Vergleichsfaktor $\frac{g}{2(b+d)}$ bekannt ist.

Um die Belastung der Waage kontinuierlich variieren zu können schien es ratsam, eine Kettenwaage zu benutzen, an deren einer Schale die Platinplatte aufgehängt ist.

Wie schon erwähnt, ist eine genauere Justierung des unteren Randes der Platte unbedingt erforderlich.

Das Becherglas mit der zu messenden Flüssigkeit kann mittels einer Mikrometerschraube, die eine vertikale Verschiebung von 0,001 cm ermöglicht, in einem Thermostaten auf und ab bewegt werden.

Nachdem die Waage sorgfältig ins Gleichgewicht gebracht worden ist, wird die Flüssigkeit langsam nach oben geschraubt, bis sie gerade den unteren Rand der Platte erreicht. Darauf wird die Platte nach unten gedrückt, so daß die Flüssigkeit die Platte benetzt und an den Seiten der Platte aufsteigt.

Dann wird das gestörte Gleichgewicht durch sorgfältiges Tarieren wieder hergestellt und die dazu nötige Zusatzbelastung auf 0,1 mg genau bestimmt.

Dadurch ist die Platte in ihre anfängliche Stellung $h = 0$ zurückgebracht, und, da sich die Waage auch an ihrer Nullage befindet, ist die von der Flüssigkeit auf die Platte ausgeübte Zugkraft gerade gleich dem Gewicht der an der Platte aufsteigenden Flüssigkeit.

Um die absolute Genauigkeit der Methode zu prüfen, haben wir die Oberflächenspannung von Wasser, Benzol, Äthanol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff bei 25° C mit verschiedenen Platten, deren Länge und Dicke auf 0,001 cm genau bekannt war, gemessen. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, stimmten die von uns gefundenen Werte mit den international anerkannten bis auf 0,1 Proz. Fehler überein.

Tabelle I.

Flüssigkeit	Anerkannte Oberflächenspannung	Gemessene Oberflächenspannung	Relativer Fehler Proz.
Wasser	71,97 (± 0,05)	71,87	—0,11
Benzol	28,22 (± 0,05)	28,21	—0,04
Äthanol	21,85 (± 0,1)	21,835	—0,07
Tetrachlorkohlenstoff	26,15 (± 0,2)	26,136	—0,06
Schwefelkohlenstoff	31,60 (± 0,3)	31,55	—0,15

Ausgehend von einer Anregung von A. Frumkin[5]), die Methode von Wilhelmy und die Abreißmethode an ein und demselben Objekt zu vergleichen, haben wir dies auch für unsere Plattenmethode durchgeführt.

Bei Gleichgewichtsstand kann durch Veränderung der Kettenlänge die Waage noch weiter belastet werden, so daß sie von der Nullage abweicht. Das Gleichgewicht der Waage kann man dann durch Verlagerung der Flüssigkeitsoberfläche mittels der Mikrometerschraube wieder herstellen. Dabei wird dann aber die Platte immer weiter aus der Flüssigkeit herausgezogen, bis zu dem Augenblick, wo bei bestimmter Belastung der Flüssigkeitsfilm von der Platte abreißt. G stellt dann in Formel (4) die maximale Belastung dar, die zum Abreißen notwendig ist. Unsere Messungen beweisen, daß diese zum Abreißen nötige Kraft stets größer ist als die bei der Messung mit der Niveauhöhe $h = 0$ nötige, und daß der Unterschied der beiden Kräfte beinahe regelmäßig mit der Fläche $b \cdot d$ der unteren Kante der Platte zunimmt[6]). Für eine Platte von 0,1 mm Dicke war die Abweichung im Mittel 1 Proz., aber für eine Platte mit 0,5 mm Dicke kann sie bis 10 Proz., in relativen Fehlermaß gemessen, betragen.

Nach dem Auswerten dieser absoluten statischen Methode sind wir zur Messung der Oberflächenspannung von Saponinlösungen übergegangen.

Über die Eigenschaften der Saponine werden in der Literatur die verschiedensten Angaben gemacht, da oftmals mit unsauberen und nicht genau beschriebenen Produkten gearbeitet worden ist. Wir führten unsere ersten Messungen an zwei bekannten Handelsprodukten: Digitonin und Saponium purum album Merck (Sapoalbin) durch, die wir noch auf die folgende Weise reinigten.

Das Digitonin wurde aus wässerig-alkalischen Lösungen umkristallisiert und darauf mit Äther aus der übersättigten wässerigen Lösung niedergeschlagen. Nachdem dieser Vorgang nochmals durchgeführt wurde, wurden die erhaltenen Kristalle im Vakuum getrocknet.

Das Sapoalbin (Saponium purum album Merck) wird 72 Stunden lang durch Pergament-

[5]) A. Frumkin, Z. physik. Chem. **116**, 466 (1925).
[6]) R. Ruyssen, Meded. Koninkl. VI, Acad. Belg. Kl. d. Wetensch. 4, Nr. 1 (1942).

papier mit Hilfe der Elektrodialyse von niedermolekularen Verunreinigungen befreit.

Bei dieser Arbeitsweise sinkt der Gehalt der Lösung auf $^1/_4$ der ursprünglich vorhandenen Stoffmenge. Danach wir die Lösung mit verdünnter Natronlauge genau neutralisiert und das gereinigte Produkt mit einer Mischung von Alkohol und Äther ausgefällt, abfiltriert und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet. Ein Teil dieses Saponins wird dann noch dreimal in Wasser aufgelöst und mit Äther/Alkohol wieder ausgefällt. Die Oberflächenspannung der auf diese Weise gereinigten Produkte war die gleiche wie die der nur durch einmaliges Ausfällen erhaltenen Präparate.

Aus den so erhaltenen Saponinen wurde eine konzentrierte wässerige Lösung hergestellt, aus der durch Verdünnen eine Konzentrationsreihe erhalten wurde. Dabei muß große Sorgfalt darauf verwendet werden, daß die Lösungen bei diesem Vorgang nicht schäumen.

Sowohl bei Sapoalbin als auch bei Digitonin änderte sich die Oberflächenspannung mit der Zeit, und zwar nicht von dem Zeitpunkt an, an welchem die Lösung bereitet wurde, sondern von dem Augenblick an, in dem die Lösung in das als Meßgefäß dienende Becherglas gefüllt wurde. Das verwendete Becherglas hatte einen Innendurchmesser von 5,5 cm.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten war es stets notwendig den Flüssigkeitsspiegel vollkommen unbeweglich zu halten und das Becherglas ohne irgendwelche Erschütterungen in die Meßstellung zu bringen.

Ein Schwenken des Becherglases ergab stets eine sofortige Änderung der Oberflächenspannung, da dabei eine neue Oberfläche entstand, an der das Saponin nicht genügend angereichert war.

Sowohl für Digitonin als auch für Sapoalbin durchliefen die Oberflächenspannungsänderungen ein Maximum nach ungefähr 4 bis 5 Stunden, während die Oberflächenspannung sich dann über 10 bis 24 Stunden nur noch in geringerem Maße änderte (siehe Fig. 1 und 2). Nach längerer Zeit traten Unregelmäßigkeiten auf, die wahrscheinlich äußeren Ursachen zugeschrieben werden müssen (Verdampfung, teilweise Hydrolyse der Saponine).

Boutaric und Berthier[7]) stellten ebenfalls die Zunahme der Oberflächenspannung des Merckschen Saponins im Verlaufe von einigen Stunden fest, aber sie führten dann die Messungen nicht weiter durch. In keinem Falle erreichten sie eine konstante Oberflächenspannung.

In Tabelle II haben wir die Gleichgewichtswerte, die unter den oben beschriebenen Umständen nach 24 Stunden mit der Nullmethode gemessen worden sind, eingetragen.

[7]) M. A. Boutaric und P. Berthier, Bull. Soc. Chim. France 6, 804 (1939).

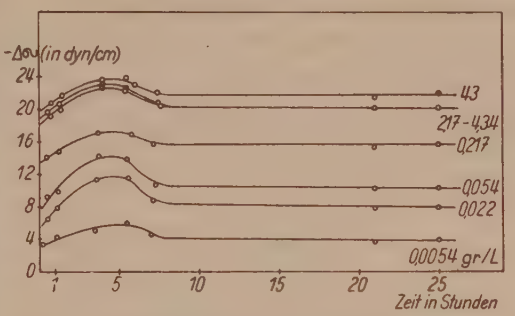


Fig. 1. Zeitliche Änderung der Oberflächenspannung von Sapoalbin (bei 20,0° C).

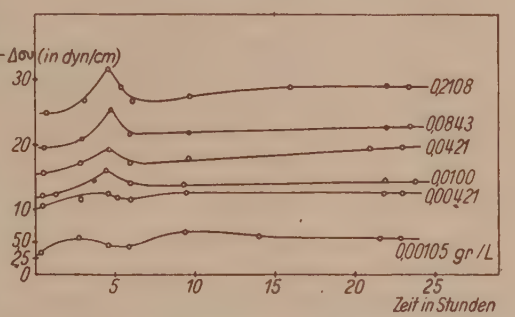


Fig. 2. Zeitliche Änderung der Oberflächenspannung von Digitonin (bei 21,7° C).

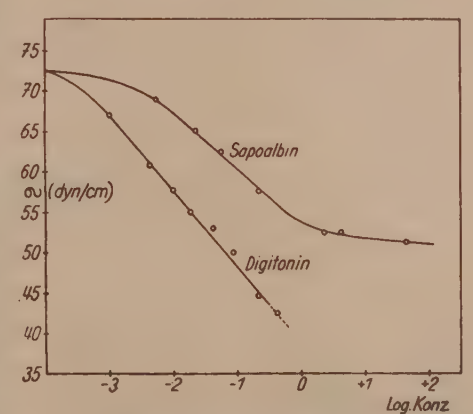


Fig. 3. Oberflächenspannungsänderung mit der Konzentration bei Saponinen.

Tabelle II. Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration.

Konzentration (in g/Liter)	σ (in dyn/cm)	T (in g/cm²)
a) Sapoalbin (20° C)		
0,00543	69,02	$0{,}772 \cdot 10^{10}$
0,0217	65,12	
0,0543	62,50	$1{,}251 \cdot 10^{10}$
0,217	57,62	
2,17	52,48	$0{,}405 \cdot 10^{10}$
4,34	52,50	
43,4	51,28	
b) Digitonin (21,7° C)		
0,00105	66,97	
0,00422	60,80	
0,0100	57,70	
0,0194	55,00	$1{,}682 \cdot 10^{10}$
0,04216	53,00	
0,0843	49,95	
0,2108	44,60	

Die Oberflächenadsorption Γ wird nach der bekannten Gleichung von Gibbs berechnet:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln c}.$$

Sie ist stets ziemlich gering, und es scheint nicht möglich daraus den von den Saponinmolekülen besetzten Anteil der Oberfläche zu berechnen.

Die Konstanz der Oberflächenadsorption über ein großes Konzentrationsgebiet ist die Folge eines fest zusammenhängenden Films, der im Falle des Sapoalbins nicht wesentlich zusammendrückbar ist, wie aus den Spreitungsmessungen des Films hervorgeht.

Zusammenfassung.

Zur Messung der Oberflächenspannung von Saponinlösungen sind nur wirklich statische Methoden geeignet, bei denen die Messung selbst das Adsorptionsgleichgewicht an der Oberfläche nicht stört.

Die Abreißmethode mit Platinscheiben nach Verschaffelt hat den Nachteil, daß das Gegengewicht auf der Waage durch wiederholte vorangehende Versuche bis auf einige 0,1 mg eingestellt werden muß.

Es wurde daher eine Methode ausgearbeitet, stützend auf Wilhelmys Prinzip, aber angewendet auf rechtwinklige Platinplättchen, die in die Flüssigkeit eintauchen. Ändert sich die Oberflächenspannung, dann wird das Gleichgewicht der Kettenwaage wieder hergestellt durch Änderung der Belastung G bei gleichbleibender Eintauchtiefe h. Man richtet sich so ein, daß $h = 0$ wird, damit die Oberflächenspannung in jedem Augenblick in absolutem Wert gemessen werden kann, und zwar mit Hilfe der Gleichung (4).

Die Genauigkeit der Beobachtungen wurde mit neun verschiedenen Plättchen von wechselnden Dimensionen an Wasser, Benzol, Äthanol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff geprüft, und war durchaus höher wie 0,1 Proz.

Von Sapoalbin und Digitoninlösungen wurde bei steigenden Konzentrationsserien die Oberflächenspannung bestimmt als Funktion der Zeit nach dem Eindringen der Flüssigkeit in das Meßglas. Nach 24 Stunden wurden konstante Gleichgewichtswerte erreicht.

Beiträge zur Technik der Keimbildung und Kristallisation in Saccharoselösungen.

Von A. Brieghel-Müller (Kopenhagen, Dänemark).

(Eingegangen am 8. September 1942)

Bei der praktischen Zuckerkristallisation besteht eine der Hauptaufgaben in der Herstellung einer möglichst homodispersen Mischung von gleichförmigen, gedrungenen Zuckerkristallen in einer gesättigten Lösung. Die Lösung dieser Aufgabe, deren kolloidchemischer Charakter augenscheinlich ist, bietet sehr große Schwierigkeiten, und dies um so mehr, als man in der Zuckerfabrikation bestimmte Forderungen sowohl in bezug auf die Partikelgröße als auch in bezug auf die Partikelzahl stellt. Das Gewicht der hergestellten Zuckerkristalle liegt im allgemeinen innerhalb des Gebietes von 0,05 bis 2 mg, was einer Zahl von 20000 bis 500 je Gramm Zucker entspricht. Um eine Vorstellung davon zu erhalten, welche Anforderungen in der Zuckerfabrikation bezüglich der Zahl von Keimen gestellt werden, welche im Zuckersaft gebildet werden sollen, wollen wir von einem mittleren Gewicht der Kristalle von 0,1 mg ausgehen, wodurch sich für eine produzierte Zuckermenge von 100000 t eine Keimzahl von 10^{15} ergibt. Hierbei ist vorausgesetzt, daß das fertige Produkt durch direkte Kristallisation und nicht durch Vermahlung von gröberen Produkten hergestellt wird.

In bezug auf die Mittel, mit welchen die erforderliche Keimzahl praktisch zuwege gebracht wird, sei auf die Literatur verwiesen (5). Hier soll nur angeführt werden, daß bei der Keimbildung in der Regel mehrere Umstände mitwirken und daß sich die gebildete Keimzahl im großen und ganzen der Kontrolle entzieht, wodurch der hergestellte Zucker mehr oder weniger heterodispers wird. Die beste Beherrschung der Keimzahl erreicht man durch Verwendung von Impfkristallen von geeigneter Größe; wenn eine genauere Kenntnis der Partikelzahl erforderlich ist, wird man in der Regel auf die Verwendung einer Siebfraktion angewiesen sein, wodurch man zu einem recht großen Verbrauch an Impfmittel geführt wird.

Vom kolloidchemischen Standpunkt aus ist eine Keimzahl von der Größenordnung 10^{15} nicht besonders imponierend. Im kolloiden Gebiet, welches die Keime während ihrer Entwicklung notwendigerweise durchlaufen müssen, repräsentiert die genannte Zahl bei einer linearen Erstreckung von 0,1 μ nur etwa 1,6 g Zucker. Betrachtet man sie jedoch als Elementarkeime, deren Dimensionen nach röntgenographischen Untersuchungen von v. Náray-Szabo und K. Sasváre etwa bei 10 Å liegen, so stellen sie nur ein Gewicht von etwa 10^{-6} g dar. Es sind also unter allen Umständen nur sehr kleine Zuckermengen erforderlich, um eine Keimzahl herzustellen, die ein ganzer Weltteil zur Bedarfsdeckung seiner Zuckerproduktion benötigt. Man muß es daher von vornherein als unzweckmäßig ansehen, Apparate von fabriktechnischer Größenordnung zur Herstellung und ersten Entwicklung dieser Keime zu benutzen. Die vorliegende Untersuchung bezweckt nun in erster Linie, die Frage der laboratoriumsmäßigen Herstellung eines wohldefinierten Impfmaterials zu lösen; außerdem werden die Bedingungen für eine rationelle praktische Ausnutzung dieses Materials behandelt werden.

Damit ein derartiges Impfmaterial praktisch verwendbar ist, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Partikelzahl soll so groß sein, wie die praktisch benutzbaren Übersättigungen es zulassen, d. h. wahrscheinlich etwa 10^{12} je Gramm betragen; dann kann auch der Verbrauch für eine sehr große Zuckerproduktion mit wenigen Kilogramm Impfmittel gedeckt werden.
2. Das Impfmaterial muß in leicht dispergierbarer Form vorliegen, so daß die Bildung von Konglomeraten bei der Impfung ausgeschlossen ist.
3. Die aus den einzelnen Partikeln hervorgewachsenen Kristalle müssen gleichförmig und in drei Dimensionen gut entwickelt sein.
4. Das Impfmaterial muß aufbewahrt werden können, ohne wesentliche Dispersitätsveränderungen zu erleiden.

Die genannten Forderungen lassen sich unzweifelhaft am besten erfüllen, wenn man eine Zuckersuspension in einem Dispersionsmittel herstellt, in welchem die Saccharose praktisch unlöslich ist, welches aber seinerseits ohne Schwierigkeiten mit wässerigen Zuckerlösungen vermischt werden kann.

Man kann sich grundsätzlich vorstellen, daß eine derartige Suspension entweder durch Kondensation oder durch Dispersion gebildet werden kann. Nur im ersten Falle handelt es sich natürlich um eigentliche Keimbildung, während die durch Dispersion von größeren Zuckerkristallen gebildeten Partikeln nur im übertragenen Sinne als Keime bezeichnet werden können.

A. Suspensionsbildung durch Kondensation.

Die Benutzung reiner Kondensation stößt auf die Schwierigkeit, daß es sich gezeigt hat, daß die Keimbildung in übersättigten Zuckerlösungen ein sehr seltenes Phänomen ist. Für wässerige Lösungen haben Cassel und Landt (1), sowie Kucharenko (3) auf diese Tatsache hingewiesen. Man wird dieselbe in diesem Falle natürlich erklären, indem man in Übereinstimmung mit der Formel von Thomson mit einer besonders großen Lösungstension für sehr kleine Kristalle rechnet. Es hat sich indessen auch in organischen Lösungsmitteln gezeigt, daß die Keimbildungshäufigkeit außerordentlich gering ist. Dies ist so zu verstehen, daß der Übergang der Saccharose in die feste Phase nicht von einer derart schnellen Orientierung der Saccharosemoleküle begleitet ist, daß man von der Bildung von Einzelkeimen in kristallinischer Form sprechen kann. Versuche über die Ausfällung von Saccharose aus stark übersättigten Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind von v. Weimarn (6) ausgeführt worden. Diese Versuche zeigen, daß es unter geeigneten Bedingungen möglich ist, außerordentlich stabile kolloide Zuckerlösungen herzustellen. Durch eine Untersuchung derartiger Lösungen gelang es indessen darzutun, daß die Zustandsform des Zuckers in ihnen nicht suspensoid ist, sondern daß es sich eher um eine

Art Koazervation der Saccharose handelt. Es zeigte sich beispielsweise, daß die Impfung sogar einer stark übersättigten Zuckerlösung mit einem derartigen Koazervat auf der Grundlage von Äther nicht zu Kristallbildung führte. Wurde diese Ätherlösung, die einen kräftigen Tyndall-Effekt zeigte, indessen kurze Zeit mit Glaskugeln geschüttelt, so verschwand der Tyndall-Effekt, indem der Zucker als Haut auf den Glaskugeln adsorbiert wurde. Die im Anfang klebrige Haut nahm allmählich feste Form an. Bei größerer Saccharosekonzentration koaguliert das Koazervat beim Schütteln mit Glaskugeln; aus dem Koagel entsteht nach Verlauf kurzer Zeit ein kristallinisches Magma. Eine ganz entsprechende Zustandsänderung der Saccharose kann beobachtet werden, wenn die Ausfällung durch Ausschütteln einer kleinen Menge von konzentrierter wässeriger Zuckerlösung mit absolutem Alkohol geschieht.

Da also die spontane Keimbildung in stark übersättigten organischen Lösungsmitteln über emulsoide Produkte zu zusammengewachsenen Kristallaggregaten und in weniger übersättigten Lösungen bestenfalls nur zu einer ganz geringen Keimzahl führt, muß man die Keimbildungshäufigkeit durch besondere Mittel hinaufzusetzen versuchen, wenn man die Kondensationsmethode anwenden will.

Angesichts unserer jetzigen geringen Kenntnis der Molekülstruktur und der phasenkinetischen Verhältnisse in übersättigten Zuckerlösungen besteht kaum große Aussicht, dieses Problem auf deduktivem Wege zufriedenstellend lösen zu können. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen einer besseren Lösung blieben wir bei der wohlbekannten Methode der Verwendung von Reibung mit festen Körpern stehen, im vorliegenden Falle durch Schütteln mit Glas- oder Stahlkugeln. Ein Mangel dieser Methode ist, daß man das Schütteln — um eine genügende Zahl von Keimen entstehen zu lassen — über eine Zeitdauer erstrecken muß, welche im Verhältnis zu der vorliegenden Kristallisationsgeschwindigkeit kaum als verschwindend angesehen werden kann, so daß das Produkt notwendigerweise mehr oder weniger heterodispers ausfallen muß. Eine andere Schwierigkeit, die aber nicht nur mit dieser Methode verknüpft ist, besteht in der größeren oder kleineren Neigung der gebildeten Keime zur Koagulation. Versuche zur Herabsetzung dieser Neigung durch Verringerung der Übersättigung führen ebenfalls leicht zu einer zu geringen Keimzahl. Im übrigen ist es zweifelhaft, ob sich in dünnflüssigen organischen Lösungsmitteln überhaupt Einzelkeime entwickeln; es wird beispielsweise später gezeigt werden, daß die in absolutem Alkohol bei großer Verdünnung gebildeten Keime in Wirklichkeit als polykristallin angesehen werden müssen. Eine dritte Schwierigkeit bei der Keimbildung durch Schütteln mit Glaskugeln oder ähnlichem besteht darin, daß die erzielten Ergebnisse in bezug auf die Keimzahl schlecht reproduzierbar sind.

Dies geht aus folgenden Versuchen hervor. Eine Lösung mit der Zusammensetzung:

Absoluter Alkohol	17 Proz.
Azeton	8 Proz.
wasserfreies Glyzerin	45 Proz.
Zucker	30 Proz.

wurde — wie später beschrieben — in einer Kugelmühle mit Glaskugeln durch wiederholtes Schütteln während verschiedener Zeiten behandelt. Nach erfolgter Behandlung wurde in 80proz. Zuckerlösung überimpft, und die entwickelte Zahl von Kristallen wurde in einer Zählkammer unter dem Mikroskop gezählt. Die Versuche gaben folgendes Resultat:

Tabelle I.

Behandlungszeit Min.	Versuchsreihe I Keimzahl pro ml	Versuchsreihe II Keimzahl pro ml
1	$3{,}6 \cdot 10^7$	$5{,}6 \cdot 10^7$
2	$2{,}8 \cdot 10^7$	$8{,}0 \cdot 10^7$
3	$1{,}4 \cdot 10^8$	$2{,}0 \cdot 10^7$
4	$8{,}0 \cdot 10^7$	$3{,}0 \cdot 10^8$
5	$1{,}6 \cdot 10^9$	$1{,}6 \cdot 10^9$
6	$2{,}8 \cdot 10^8$	$1{,}2 \cdot 10^{10}$

In Wirklichkeit scheinen die Verhältnisse so zu liegen, daß die Bildung von genuinen Keimen zufällig und vielleicht zugleich untergeordnet ist, indem die stärkste Vermehrung der Keimzahl beim fortgesetzten Schütteln unzweifelhaft von der Zerkleinerung bereits vorher gebildeter Keime herrührt. Es zeigt sich nämlich, daß die Keimzahl nach einer Potenzfunktion der Schüttelzeit zunimmt, während dieses Verhältnis linear sein müßte, wenn nur genuine Keime entständen.

Die vorliegenden Erfahrungen sprechen daher dafür, daß man durch reine Kondensation nur schwierig ein Impfmittel darstellen kann, welches die oben aufgestellten Forderungen befriedigt und daß man, um eine genügende Keimzahl und ein einigermaßen homogenes Produkt zu erreichen, mit dem Schütteln solange fortfahren muß, daß die wesentliche, durch diese Maßnahme erzielte Wirkung ein Dispersionseffekt wird.

Hierzu kommt, daß die Suspension selbst nach längerem Schütteln sehr wohl in noch übersättigtem Dispersionsmittel vorliegen kann. Daher muß die Übersättigung in irgendeiner Weise aufgehoben werden, damit die Suspension stabil werden kann. Dies kann am einfachsten dadurch geschehen, daß man das Schütteln so lange fortsetzt, daß der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Wie später gezeigt werden wird, bedingt eine derart langdauernde Behandlung, trotzdem eine anscheinend vollkommene Homogenität erreicht wird, gewisse nachteilige Eigenschaften des Impfmaterials, durch welche die spätere Ausbildung eines regelmäßigen Kristallproduktes durch Impfung erschwert wird.

Ein Teil der genannten Nachteile kann indessen vermieden werden, wenn man ein peptisierendes und kristallisationshemmendes Zusatzmittel verwendet; ein solches darf natürlich nicht gleichzeitig eine Herabsetzung der Keimbildungshäufigkeit zur Folge haben. Ein natürliches Hilfsmittel dieser Art liegt in der bei der technischen Zuckerkristallisation zurückbleibenden, nicht kristallisierbaren Mutterlauge vor, der sogenannten Melasse. Es ist eine in der Praxis bekannte Tatsache, daß man gerade bei den am meisten Melasse enthaltenden Produkten die günstigsten Bedingungen für eine regelmäßige Entwicklung der Kristallkeime antrifft. Da die Melasse indessen in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, muß man von ihrer Anwendung in dem vorliegenden Falle absehen. Hingegen hat man ein geeignetes Peptisationsmittel in wasserfreiem Glyzerin, und die Mehrzahl der ausgeführten Versuche sind daher mit Mischungen von Glyzerin und Alkohol vorgenommen worden. Hierbei hat es sich gezeigt, daß zur vollständigen Erreichung der beabsichtigten Wirkung ein Glyzeringehalt erforderlich ist, der mindestens ebenso groß ist wie der Alkoholgehalt. Zur Erreichung einer genügenden Übersättigung in einer solchen Mischung ist ein beträchtlicher Gehalt an Zucker notwendig. Derselbe läßt sich leicht erreichen dank dem Umstand, daß es sich gezeigt hat, daß wasserfreies Glyzerin bei 140—150° C imstande ist, Zucker in jedem praktisch in Betracht kommenden Verhältnis aufzulösen. [Unter wasserfreiem Glyzerin wird hier Glyzerin verstanden, welches in der von Cohn (2) angegebenen Weise durch Erhitzen im Luftbad auf 190° C entwässert worden ist.] Mit Rücksicht auf die spätere Vermischung mit absolutem Alkohol bei Raumtemperatur hat sich eine etwa 40proz. Lösung von Zucker in Glyzerin als Höchstgrenze erwiesen; eine solche Lösung besitzt natürlich eine recht beträchtliche Viskosität. Wasserfreies Glyzerin ist außerdem gut geeignet als stabilisierendes Verdünnungsmittel. Die Literaturangaben über die Löslichkeit von Saccharose in wasserfreiem Glyzerin sind stark divergierend, was natürlich auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß sich das Lösungsgleichgewicht äußerst langsam einstellt. Es hat sich gezeigt, daß die sicherste Art und Weise zur Beurteilung des Sättigungszustandes im vorliegenden Falle darin besteht, daß man in der obengeschilderten Weise Zucker—Glyzerinlösungen wechselnder Konzentration herstellt, etwas Impfmittel darin verrührt und die Veränderung der Unklarheit der gebildeten Suspensionen bei Aufbewahrung in geschlossenen Gefäßen beobachtet. Hierbei ergab es sich, daß man bei einem Zuckergehalt von ca. 12 Proz. eine konstante Unklarheit bei Raumtemperatur erreicht, derart, daß diese Konzentration der gesättigten Lösung entspricht. Die Sättigungskonzentration ist im übrigen stark temperaturabhängig. Eine derartige 12proz. Zuckerlösung haben wir mit Vorteil zur Verteilung des Impfmaterials bei mikroskopischen Untersuchungen verwendet.

Außer Glyzerin wurde eine Reihe anderer Peptisationsmittel mit Hinblick auf die Möglichkeit einer elektrischen Aufladung der Kristallkeime untersucht, wodurch eine Wirkung mit kleinen Zusatzmengen erreicht werden könnte. Es wurden derartige Versuche mit Natriumhydroxyd, Pyridin und Natriumpyrophosphat durchgeführt. Die Kristallkeime wurden in einer ganz schwach übersättigten Lösung von Zucker in einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser suspendiert, und die Suspension wurde teils durch direkte Sedimentation, teils mikroskopisch mit Hilfe einer Kataphoresezelle nach Mattson (4) untersucht. Die Versuche haben gezeigt, daß man wohl bei NaOH eine kräftige negative Aufladung der Keime — besonders bei p_H über 11 — erreichen konnte (bei neutraler Reaktion zeigten die Keime eine ganz schwache anodische Wanderung). Aber diese kräftige Aufladung war merkwürdigerweise eher von einer Zunahme der Koagulationstendenz begleitet, welche bei einem p_H von 9—10 ein Minimum zu besitzen scheint. Da man selbst im günstigsten Falle nur eine schwache Peptisierung erzielen konnte, wurden die Versuche aufgegeben.

Aus dem umfassenden Versuchsmaterial über Keimbildung durch Kondensation sollen im folgenden einige charakteristische Auszüge gebracht werden. Zum Schütteln wurden hauptsächlich Glaskugeln der Größen 3 und 6 mm, sowie

Stahlkugeln von $^1/_8$'' verwendet. Die größeren Glaskugeln und die Stahlkugeln wurden vorzugsweise bei den viskoseren Lösungen benutzt. Bei den orientierenden Versuchen wurde in Glaskolben oder dergleichen manuell geschüttelt, bei den Hauptversuchen wurde eine Kugelmühle nach Bloch-Rosetti[1]) bei einer Umdrehungszahl von etwa 350/Min. verwendet. Die Füllung, die etwa 50 Proz. des Mühlenvolumens betrug, war so bemessen, daß die Kugeln von der Lösung gerade bedeckt waren. Nach der Behandlung wurden die Kugeln abgetrennt, indem man den Mühleninhalt durch ein Sieb gab. Die Untersuchung der Produkte geschah teils durch direkte mikroskopische Beobachtung, teils durch Überimpfung in übersättigte Saccharoselösung bei Raumtemperatur. Die hierbei angewandten Konzentrationen betrugen im allgemeinen 80 und 71 Proz. Die Impfung geschah in einigen Fällen durch direktes Verrühren mit einem Spatel, aber meistens nach vorhergehender Verteilung in der oben erwähnten 12proz. Zucker—Glyzerinlösung. Nach der Impfung wurde die Probe sofort in eine Zählkammer überführt, und die entstandenen Kristalle wurden nach geeigneten Aufbewahrungszeiten unter dem Mikroskop gezählt und photographiert. Die Technik weist große Ähnlichkeit mit der in der Bakteriologie angewendeten auf, insbesondere müssen geeignete Vorsichtsmaßregeln zur Keimfreihaltung der benutzten Geräte und Lösungen getroffen werden.

Versuche.

1. Keimbildung in absolutem Alkohol, dem ca. 1 Proz. einer 40proz. Zucker-Glyzerinlösung zugesetzt war. Nachdem etwa 1 Min. mit Glaskugeln geschüttelt worden war, bildeten sich nach ruhigem Stehen während einiger Zeit nadelförmige Kristalle, die strahlenförmig aus einem gemeinsamen Kern hervorwuchsen, und die daher polykristallin gewesen sein müssen. Die Keimzahl war äußerst gering. Dasselbe Resultat ergab sich bei Impfung des zuckerhaltigen Alkohols mit einer kleinen Menge eines fertigen Impfmaterials (Fig. 1).

2. Eine Lösung der Zusammensetzung 97,5 Proz. Alkohol, 1,5 Proz. Glyzerin und 1 Proz. Zucker wurde 2 Min. mit Glaskugeln geschüttelt. Die Lösung war nach dem Schütteln unklar und wurde nach 5 Min. Stehen photographiert. Kleine, stark koagulierte Partikeln von unbestimmbarer Zahl und Form. Die Körner sind als Folge der großen Kristallisationsgeschwindigkeit miteinander verwachsen (Fig. 2).

3. Eine Lösung der Zusammensetzung 75 Proz. Alkohol, 15 Proz. Glyzerin und 10 Proz. Zucker wurde 2 Min. mit Glaskugeln geschüttelt und nach 5 Min. Stehen photographiert. Das Präparat weist etwa gleichviel Einzelkörner und Sphärolithen auf. Die Partikelzahl beträgt etwa $2 \cdot 10^8$ je ml, wobei man natürlich den Gehalt der Sphärolithen an Primärpartikeln nicht berücksichtigen kann. Für diesen und entsprechende Versuche ist charakteristisch, daß die vorhandenen Einzelkeime eine bedeutend größere Wachstumsgeschwindigkeit besitzen als die Konglomerate, sowie daß die Gestalt der Einzelkristalle nicht länglich ist; die längliche Form scheint nur zu entstehen, wenn der Hauptanteil des Lösungsmittels entweder einerseits aus Alkohol oder andererseits aus Glyzerin besteht (Fig. 3)[2]).

4. Eine Lösung der Zusammensetzung 25 Proz. Alkohol, 45 Proz. Glyzerin und 30 Proz. Zucker wurde 2 Min. mit Glaskugeln geschüttelt. Nach Beendigung des Schüttelns war keine Unklarheit zu bemerken, aber diese entstand allmählich beim darauffolgenden ruhigen Stehen. Das Präparat wurde nach 40 Min. photographiert. Es wies längliche Einzelkeime in einer Anzahl von $1{,}2 \cdot 10^8$ je ml auf. Trotz der unzweifelhaft starken Übersättigung ist die Kristallisationsgeschwindigkeit klein und die Tendenz zur Koagulation gänzlich aufgehoben. Es sei erwähnt, daß die benutzte 40proz. Zucker-Glyzerinlösung bei tagelangem Stehen ebenfalls eine Neigung zur Ausscheidung von länglichen Kristallen aufweist (Fig. 4).

Durch diese vier Beispiele sind in Wirklichkeit die wichtigsten empirischen Anhaltspunkte für die Technik der Keimbildung beleuchtet. Durch eine Intensivierung des Schüttelvorganges ist es möglich, eine höhere Keimzahl zu erzielen. Es ist beispielsweise in gewissen Fällen möglich, entweder durch Verwendung kleinerer oder schwererer Kugeln oder auch durch schnellere und kräftigere Vibrationen (ca. 3000/Min.) in kurzer Zeit auf eine Keimzahl von etwa 10^{10} je Gramm zu kommen. Eine weitere Erhöhung der Keimzahl läßt sich leicht durch Verlängerung der Schüttelzeit erreichen, wodurch — wie oben erwähnt — die direkte Keimbildung gegenüber der Zertrümmerung früher gebildeter Keime in den Hintergrund tritt. Indessen hat das Verfahren den Nachteil, daß die fortschreitende Zertrümmerung der Keime eine steigende Neigung zur Bildung von Zwillingskristallen bei der folgenden Überimpfung in übersättigte Zuckerlösung mit sich bringt. Es hat sich gezeigt, daß diese Zwillingskristalle eine bedeutend größere Wachstumsgeschwindigkeit als die normalen Kristalle be-

[1]) Hersteller: L. Hormuth, Heidelberg.

[2]) In der Praxis entstehen nadelförmige Saccharosekristalle zuweilen bei der Kochung des Nachproduktes (und angeblich insbesondere bei der Melasseentzuckerung). Ihr Auftreten, welches im allgemeinen auf einen größeren Gehalt an Raffinose oder Kalksalzen zurückgeführt wird, muß unzweifelhaft auf Grund von physikalischen Eigenschaften der Mutterlauge erklärt werden, so daß von einem spezifischen Einfluß der genannten Stoffe kaum die Rede sein kann. Versuche über die Kristallisation von reinen Saccharoselösungen unter Zusatz von Raffinose in den höchsten, den praktisch vorkommenden entsprechenden Mengen haben keinen derartigen Einfluß der Raffinose erkennen lassen.

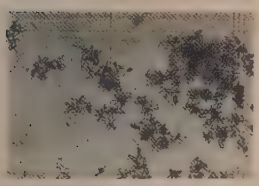


Fig. 1. Krist. in abs. Alkohol (Vergrößerung 74mal).

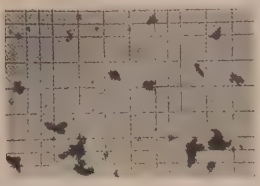


Fig. 2. Krist. in abs. Alkohol + Glyzerin (Vergrößerung 74mal).

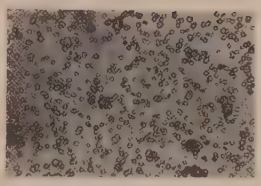


Fig. 3. Krist. in abs. Alkohol + Glyzerin (Vergrößerung 74mal).

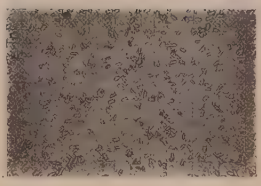


Fig. 4. Krist. in abs. Alkohol + Glyzerin (Vergrößerung 74mal).

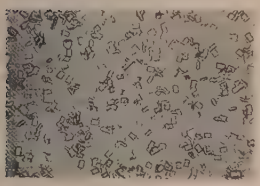


Fig. 5. Krist. in abs. Alkohol + Glyzerin geimpft in 80 Proz. wässerige Saccharoselösung (Vergrößerung 74mal).

Fig. 6. Krist. aus Alkohol + Azeton + Glyzerin geimpft in 80 Proz. wässerige Saccharoselösung (Vergrößerung 43mal).

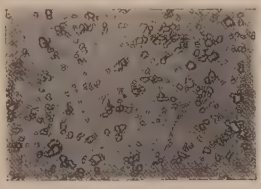


Fig. 7. Krist. aus Wasser + Glyzerin (Vergrößerung 74mal).

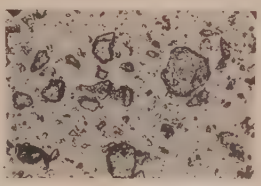


Fig. 8. Erstproduktzucker (gemahlen), verteilt in 12 Proz. Zucker—Glyzerin (Vergrößerung 74mal).

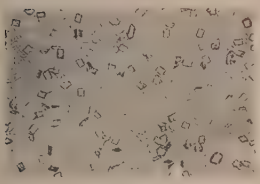


Fig. 9. Vermahlungszeit 10 Min. (Vergrößerung 74mal).

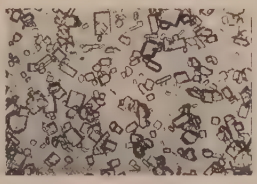


Fig. 10. Vermahlungszeit 30 Min. (Vergrößerung 43mal).

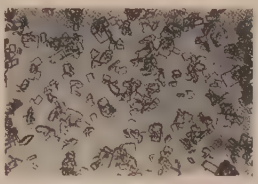


Fig. 11. Vermahlungszeit 210 Min. (Vergrößerung 43mal).

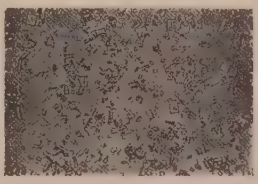


Fig. 12. Vermahlungszeit 420 Min. (Vergrößerung 74mal).

Fig. 9—12. Nachproduktzucker, vermahlen in Alkohol, geimpft in 80 Proz. wässerige Saccharoselösung.

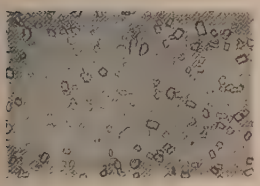


Fig. 13. Vermahlungszeit 10 Min. (Vergrößerung 74mal).

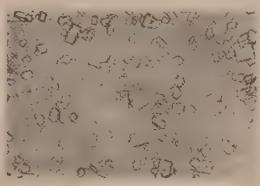


Fig. 14. Vermahlungszeit 30 Min. (Vergrößerung 74mal).

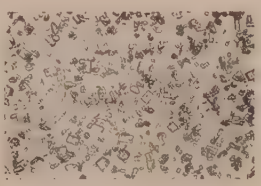


Fig. 15. Vermahlungszeit 90 Min. (Vergrößerung 43mal).

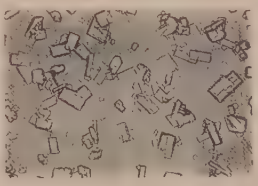


Fig. 16. Vermahlungszeit 420 Min. (Vergrößerung 74mal).

Fig. 13—16. Erstproduktzucker, vermahlen in Alkohol, geimpft in 80 Proz. wässerige Saccharoselösung.

Fig. 17. Erstproduktzucker, vermahlen in Alkohol, geimpft in 80 Proz. wässerige Saccharoselösung (Vergrößerung 43mal).

Fig. 18. Erstproduktzucker, vermahlen in Alkohol, geimpft in 71 Proz. wässerige Saccharoselösung (Vergrößerung 43mal).

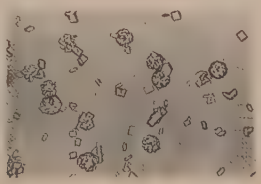


Fig. 19. Nachproduktzucker, vermahlen in Azeton, geimpft in 80 Proz. wässerige Saccharoselösung (Vergrößerung 74mal).

sitzen, so daß das Produkt ein sehr ungleichförmiges Aussehen erhält. Über die Ursache dieses eigentümlichen Phänomens kann nichts gesagt werden, aber es tritt stets bei intensiver Vermahlung in Alkohol auf ungeachtet dessen, daß das Mahlprodukt bei der mikroskopischen Untersuchung die größte Homogenität aufweist.

5. Eine Lösung der Zusammensetzung 84 Proz. Alkohol, 13 Proz. Glyzerin und 3 Proz. Zucker wurde auf der Kugelmühle mit Glaskugeln 5 Min. behandelt. Hierauf wurde zwecks Stabilisierung 50 Proz. wasserfreies Glyzerin hinzugesetzt, wonach die Behandlung auf der Kugelmühle noch einige Zeit bei herabgesetzter Umdrehungsgeschwindigkeit fortgesetzt wurde. Das Präparat wurde nach Verteilung in 12proz. Zucker-Glyzerinlösung in eine 80proz. Saccharoselösung überimpft. Die entwickelten Kristalle waren durchgehends schön, jedoch mit einzelnen Zwillingskristallen und unregelmäßig zusammengewachsenen Körnern durchsetzt. Die Keimzahl betrug $1{,}5 \cdot 10^{11}$ je ml (Fig. 5).

6. Eine Lösung der Zusammensetzung 17 Proz. Alkohol, 8 Proz. Azeton, 45 Proz. Glyzerin und 30 Proz. Zucker wurde 60 Min. auf der Kugelmühle mit Stahlkugeln behandelt. Hierauf wurden 50 Proz. wasserfreies Glyzerin zwecks Stabilisierung hinzugesetzt. Das Mahlprodukt, welches unter dem Mikroskop ein homogenes Aussehen aufwies, wurde in 80proz. Saccharoselösung überimpft. Die entwickelten Kristalle waren sehr unregelmäßig, namentlich wurde auch eine große Zahl von gut ausgebildeten Zwillingskristallen beobachtet. Die Keimzahl betrug $2{,}5 \cdot 10^{11}$ je ml (Fig. 6).

Versuche über die Keimbildung in übersättigten, wasserhaltigen Zuckerlösungen ergaben, wie man erwarten konnte, weniger und gröbere Keime. Dies gilt auch dann, wenn die Keimbildung durch die Mahlwirkung unterstützt wurde, da das Gleichgewicht durch den Wassergehalt verschoben wird; ein Gehalt an Wasser muß also als nachteilig bezeichnet werden. In dieser Verbindung sei auch erwähnt, daß es unmöglich war, durch Schütteln von reinen, übersättigten, wässerigen Zuckerlösungen im Verlauf einer absehbaren Zeit eine Keimbildung zu erzielen. Hingegen konnte eine solche nach Glyzerinzusatz bewerkstelligt werden.

7. Eine Lösung der Zusammensetzung 33 Proz. Glyzerin, 17 Proz. Wasser und 67 Proz. Zucker wurde 90 Min. auf der Kugelmühle mit Glaskugeln behandelt. Das Ergebnis war eine Suspension von 5 bis 10 μ großen, teilweise zusammengewachsenen Körnern von unregelmäßiger Form. Die Keimzahl betrug $7{,}2 \cdot 10^8$ je ml (Fig. 7).

Das Hauptergebnis aus diesen Versuchen ist also, daß es nicht geglückt ist, durch reine Kondensation ein Impfmaterial mit einer Keimzahl zu beschaffen, welche annähernd der in der Einleitung aufgestellten Forderung entspricht. Wenn man indessen diese Forderung herabsetzt, kann man ohne Schwierigkeit ein beinahe homodisperses Produkt herstellen. Es sei erwähnt, daß eine längliche Gestalt der Kristalle des Impfmaterials bei der Anwendung keine Nachteile mit sich zu führen scheint, indem es sich gezeigt hat, daß diese bei der späteren Kristallisation in der Zuckerlösung wieder die normale Gestalt annehmen.

Indessen braucht man auf der Grundlage der bisher erreichten Resultate sicherlich weitere Versuche mit reiner Kondensation nicht aufzugeben. So wäre eine Untersuchung des Einflusses von Ultraschallwellen auf die Keimbildung von nicht geringem Interesse.

B. Suspensionsbildung durch Dispersion.

Obwohl diese Methode vielleicht von vornherein weniger aussichtsreich erscheinen könnte, hat es sich — wie im vorigen Abschnitt erwähnt — gezeigt, daß man nur durch Mahlwirkung eine höhere Partikelzahl erreichen kann. Es ist daher nicht unvernünftig anzunehmen, daß der bequemste Weg trotz allem über die Vermahlung eines vorliegenden kristallinischen Zuckerproduktes führen kann. Man kann indessen nicht behaupten, daß die in der Praxis verwendeten derartigen Produkte besonders wohlgeeignet wären. Ein Mahlprodukt, wie es praktisch bei der Kornbildung angewandt wird, ist in Fig. 8 dargestellt. Das Produkt, das mit Hilfe eines Desintegrators dargestellt ist, wird dem eingedampften Zuckersaft in Pulverform zugesetzt. Da das Material recht hygroskopisch ist, besteht keinerlei Sicherheit dafür, daß die einzelnen Partikeln ordentlich verteilt werden; außerdem ist die Partikelzahl verhältnismäßig niedrig, etwa 10^9 je Gramm, und noch dazu ziemlich wechselnd. Auch die Homogenität läßt viel zu wünschen übrig.

Es liegt nahe, bei laboratoriumsmäßiger Vermahlung eine stärkere Zerkleinerung anzustreben. Die Vermahlung muß unzweifelhaft auf nassem Wege geschehen. Aus den früher erwähnten Gründen ist Wasser oder eine gesättigte wässerige Zuckerlösung nicht zweckmäßig. Da das Dispersionsmittel einigermaßen wasserlöslich sein soll, fällt die Wahl natürlich auf Alkohol oder Azeton. Es hat sich erwiesen, daß man mit der oben erwähnten Kugelmühle nach Bloch-Rosetti eine außerordentlich effektive Vermahlung zuwegebringen kann. Als Füllung werden vorteilhaft $^1/_8$''-Stahlkugeln angewendet, mit denen eine Vermahlung zu mikroskopisch-homogenem Zustand mit $^1/_2$—1 Stunde Mahlzeit möglich ist. Die gewünschte Keimzahl wird indessen schon

in viel kürzerer Zeit erreicht. Die Veränderungen der Keimzahl sind aus folgender Übersicht ersichtlich, welche die Vermahlung von vorher desintegriertem Erstprodukt- und Nachproduktzucker unter Anwendung von sowohl Alkohol als auch Azeton umfaßt. Die Tabelle II zeigt, daß die bei weitem stärkste Zunahme der Keimzahl, die im Ausgangsmaterial nach seiner Suspendierung etwa $1{,}5 \cdot 10^8$ je Gramm beträgt, innerhalb der ersten 10 Minuten Mahlzeit stattfindet. Während der weiteren Vermahlung ist die Keimzahl unregelmäßigen Schwankungen unterworfen. Diese Schwankungen stehen wahrscheinlich in

Tabelle II.

Vermahlungszeit	Erreichte Keimzahl pro g Suspension bei Vermahlung auf der Kugelmühle			
	15 Proz. Suspension in Alkohol		15 Proz. Suspension in Azeton	
Min.	Erstprodukt	Nachprodukt	Erstprodukt	Nachprodukt
5	$5{,}2 \cdot 10^{11}$	$5{,}8 \cdot 10^{12}$	$5{,}7 \cdot 10^{11}$	$5{,}2 \cdot 10^{12}$
10	$5{,}8 \cdot 10^{11}$	$14{,}0 \cdot 10^{12}$	$11{,}4 \cdot 10^{11}$	$30{,}0 \cdot 10^{12}$
15	$7{,}8 \cdot 10^{11}$	$70{,}0 \cdot 10^{12}$	$13{,}3 \cdot 10^{11}$	$13{,}0 \cdot 10^{12}$
20	$10{,}0 \cdot 10^{11}$	$83{,}0 \cdot 10^{12}$	$18{,}0 \cdot 10^{11}$	$28{,}0 \cdot 10^{12}$
25	$7{,}0 \cdot 10^{11}$	$15{,}0 \cdot 10^{12}$	$31{,}0 \cdot 10^{11}$	$32{,}0 \cdot 10^{12}$
30	$18{,}0 \cdot 10^{11}$	$19{,}0 \cdot 10^{12}$	$53{,}0 \cdot 10^{11}$	$18{,}3 \cdot 10^{12}$
90	$35{,}0 \cdot 10^{11}$	$45{,}0 \cdot 10^{12}$	$27{,}0 \cdot 10^{11}$	$22{,}0 \cdot 10^{12}$
150	$31{,}0 \cdot 10^{11}$	$36{,}0 \cdot 10^{12}$	$20{,}0 \cdot 10^{11}$	$48{,}0 \cdot 10^{12}$
210	$85{,}0 \cdot 10^{11}$	$34{,}0 \cdot 10^{12}$	$20{,}0 \cdot 10^{11}$	$21{,}0 \cdot 10^{12}$

Zusammenhang mit einer Temperatursteigerung während der Vermahlung. Es ist ferner ersichtlich, daß der Erstproduktzucker der Vermahlung bedeutend mehr Widerstand entgegensetzt als der Nachproduktzucker. Dies geht auch aus der mikroskopischen Betrachtung der Mahlprodukte hervor. Beim Erstprodukt enthält dieses auch nach längerer Mahlzeit noch Kristallsplitter, während der Nachproduktzucker nach einer halbstündigen Vermahlung homogen ist. Für die Mahlwirkung hat es nicht viel zu bedeuten, ob man Alkohol oder Azeton verwendet. Die vermahlene Azetonsuspension zeichnete sich vor der Alkoholsuspension durch deutliche Thixotropie aus.

Außer der Vermahlung auf der erwähnten Kugelmühle wurde auch Vermahlung auf einer Kolloidmühle der Plauson-Type, sowie auf zwei der in der Medizinalindustrie angewendeten Homogenisierungsmaschinen versucht. Diese Apparate führten indessen zu Produkten von viel geringerer Homogenität als die durch die Behandlung mit der Kugelmühle gewonnenen.

Nachdem es sich derart gezeigt hat, daß man mit Hilfe der Kugelmühle nach Bloch-Rosetti leicht eine genügend hohe Keimzahl erreichen kann, ist es die Frage, einen wie großen Grad von Homogenität des Mahlproduktes man im Hinblick auf die Gleichförmigkeit der durch Impfung gewonnenen Kristalle anstreben soll. Diese Frage kann auf Grund der bei den obenerwähnten Keimzählungen aufgenommenen Mikrophotographieen beantwortet werden, von denen eine Auswahl in den Fig. 9—16 wiedergegeben ist, und die den Einfluß wechselnder Vermahlungszeiten bei Verwendung von Alkohol als Suspensionsmittel erkennen lassen. Es geht deutlich aus allen durchgeführten Versuchen hervor, daß steigende Vermahlungszeit eine bedeutende Steigerung der Zahl der zusammengewachsenen Kristalle bedingt; besonders charakteristisch ist die gleichzeitige Zunahme der Zahl von wirklichen Zwillingen, welche während der ersten Vermahlungsstadien gänzlich fehlen. Die Erscheinung entspricht völlig dem Verhalten, das oben bei den Versuchen mit reiner Kondensation beschrieben worden ist. Es fällt auf, daß die Neigung zur Zwillingsbildung beim Erstprodukt bedeutend ausgeprägter ist als beim Nachproduktzucker. Dies hängt unzweifelhaft mit den verschiedenen Kristallisationsbedingungen bei der Herstellung dieser Produkte zusammen; denn es ist bereits früher nachgewiesen worden, daß die Neigung zur Zwillingsbildung bei schnellem Auskristallisieren reiner Zuckerlösungen besonders ausgeprägt ist (Thieme, loc. cit., S. 32). Es muß noch bemerkt werden, daß die zur Verwendung gelangten Impfbedingungen gerade die Ausbildung von Zwillingen begünstigen, da Saccharoselösungen mit besonders starker Übersättigung benutzt wurden. Wählt man eine geringere Übersättigung, so modifiziert sich das Kristallbild stark, wie dies aus den Fig. 17 und 18 hervorgeht, welche dasselbe Impfmaterial in 80- bzw. 71proz. Saccharoselösung zeigen. Charakteristisch für die Impfung bei schwächerer Übersättigung ist bei diesem Material die Bildung von nadelförmigen Einzelkristallen, während die Zahl der Zwillinge stark abgenommen hat. Unter diesen Umständen wird weiterhin die Zahl der ausgebildeten Kristalle als Folge der Auflösung der kleinsten Keime abnehmen; die erzielte Gleichförmigkeit wird geringer sein als in stärker übersättigter Lösung.

Das Impfbild bei Verwendung der Azetonsuspension ist dadurch eigentümlich, daß die Zwillingsbildung stark in den Hintergrund tritt, während das unregelmäßige Ineinanderwachsen der Kristalle zunimmt. Dies geht aus Fig. 19 hervor, welche eine für dies Material charakteristische Tendenz zur Ausbildung von Sphärolithen zeigt, die möglicherweise mit der thixo-

tropen Beschaffenheit des Impfmaterials zusammenhängt. Die Neigung zum Ineinanderwachsen kann jedoch durch geringere Übersättigung beim Impfen bedeutend herabgesetzt werden.

Kurz zusammengefaßt geht aus den Versuchen hervor, daß man zur Vermahlung unbedingt eine Suspension von Nachproduktzucker in Alkohol anwenden muß und daß die Mahlzeit unter den gegebenen Bedingungen nicht über etwa 10 Min. hinaus erstreckt werden soll. Zu diesem Zeitpunkt ist die Mischung indessen noch sehr unhomogen. Da das Impfresultat, wie Fig. 9 zeigt, nichtsdestoweniger einwandfrei ist, bedeutet dies, daß die größeren Bruchstücke zu wenig zahlreich sind, um sich bemerkbar zu machen. Damit stimmt überein, daß selbst ein so heterogenes Material, wie das in Fig. 8 gezeigte, dennoch in der Praxis einigermaßen brauchbar ist. Eine Untersuchung der mittels der Homogenisierungsmaschine gewonnenen Produkte ergab denn auch, daß diese trotz bedeutender Ungleichmäßigkeit sehr schöne Impfresultate zusammen mit einer genügenden Keimzahl ergaben. Bei Maschinen dieser Art erfolgt die Dispersion im wesentlichen durch gegenseitige Einwirkung der Partikeln des Mahlgutes, so daß die Bedingungen für eine schonende Einwirkung gegeben sind. Es hat sich denn auch erwiesen, daß die Behandlungszeit in diesem Falle bedeutend verlängert werden kann, ohne daß das Ergebnis darunter leidet. Ein Vorteil dieser Art der Vermahlung besteht darin, daß es viel leichter ist, eine Kühlung durchzuführen als bei der Behandlung in der Kugelmühle. Die nach der Vermahlung zurückbleibenden größeren Partikeln lassen sich außerdem ohne Schwierigkeit nach geeigneter Verdünnung des Mahlgutes durch Sedimentation entfernen.

C. Die praktische Anwendung des Impfmaterials.

Im vorstehenden ist gezeigt worden, auf welchen Wegen man ein brauchbares Impfmaterial herstellen kann; welcher dieser Wege zu dem endgültig besten Ergebnis führt, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden. Es kann hingegen nicht bezweifelt werden, daß ein nach oben angegebenen Richtlinien hergestelltes Impfmaterial beim normalen Kochprozeß zur direkten Anwendung kommen kann, und es besteht insofern kein Grund, diese Frage näher zu behandeln. Man muß sich nur klar machen, daß die üblichen Verfahren keineswegs die Forderung befriedigen, daß alle zugesetzten Impfkristalle, und nur diese in dem fertigen Zuckerprodukt vertreten sind. Man wird daher bei den gebräuchlichen Kochmethoden nicht in der Lage sein, die Vorteile einer wohldefinierten Keimzahl voll auszunützen.

Damit alle zugefügten Keime zur Entwicklung kommen, ist ein gewisser Mindestwert für die Übersättigung im Augenblick der Impfung erforderlich, und diese Übersättigung darf nicht aufgehoben werden, bevor die Kristalle eine geeignete Größe erreicht haben. Da die durchschnittliche Partikelgröße im Impfmaterial außerordentlich klein ist, nämlich in der Größenordnung 0,5—1,0 μ, handelt es sich um eine recht beträchtliche Übersättigung. Unter diesen Bedingungen wird, wenn die Masse in Bewegung ist, ein bedeutendes Risiko dafür vorliegen, daß die gebildeten Kristalle zusammenwachsen, sowie daß sich durch Abspaltung von den Kristallen bei deren gegenseitiger Reibung neue Keime bilden. Wir stehen hier vor einem generellen Nachteil der von Wolff und Bock eingeführten Kristallisation in Bewegung, einem Nachteil, der bisher kaum genügend erkannt worden ist. Bei geringerer Kristallisationsgeschwindigkeit, wie sie bei den unreineren technischen Produkten vorliegt, führen die traditionellen Keimbildungsmethoden — wie früher erwähnt — in rein apparativer Beziehung ein bedeutendes Mißverhältnis mit sich, da die Entwicklung der Keime, welche logischerweise in einem Apparatvolumen stattfinden sollte, das dem Gesamtvolumen der betreffenden Keime entspricht, in der Praxis in Apparaten von Riesendimensionen vor sich geht. Eine rationelle Ausnützung der Keimbildungsmöglichkeiten würde eine sehr wesentliche Vermehrung der Kapazität dieser Apparate bewirken können, während zugleich die thermische Zersetzung des Produktes bedeutend herabgesetzt würde.

Wir können naturgemäß an dieser Stelle keine eingehendere Erörterung anstellen, welche praktischen Maßregeln eine Entwicklung der angegebenen Gesichtspunkte zur Folge haben müßte, und dies um so mehr, weil diese Maßnahmen sich notwendigerweise der Art der betreffenden Kristallisationsprozesse anpassen müssen. Die Hauptlinien einer solchen Entwicklung könnte man sich jedoch beispielsweise folgendermaßen verwirklicht denken:

1. Das laboratoriumsmäßig hergestellte Impfmaterial wird nach geeigneter Verdünnung mit absolutem, mit Zucker gesättigtem Alkohol verteilt.
2. Das verdünnte Impfmaterial wird in der berechneten Menge in ein solches Quantum übersättigter, technischer Zucker-

lösung eingerührt, daß dieselbe nach beendeter Kristallisation auf eine geeignete Zahl von Vakuumapparaten verteilt werden kann. Die Art der Lösung wird durch die gewünschte Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt.

3. Nach der Impfung verbleibt die Zuckerlösung in Ruhe, und man läßt die Kristallisation so lange fortsetzen, als die Sedimentationsverhältnisse der gebildeten Kristalle dies zulassen. Danach wird die Masse bis zum Sättigungspunkt verdünnt, und man beginnt mit dem Rühren.
4. Der für die verschiedenen Vakuumapparate berechnete Bedarf wird abgemessen und in dieselben eingezogen in dem Maße, wie die Fabrikation dies verlangt, und das Einziehen geschieht, nachdem die Hauptmenge des zu kristallisierenden Saftes in den betreffenden Apparaten auf einen geeigneten Übersättigungsgrad eingedampft worden ist. Der restierende Teil der Kristallisation wird darauf in üblicher Weise vorgenommen.

Zusammenfassung.

Als Ergebnis von vorgenommenen Untersuchungen über die Keimbildungsbedingungen in übersättigten Saccharoselösungen von wechselnder Zusammensetzung sind Methoden zur Herstellung von Impfmaterialien zum Zwecke technischer Anwendung ausgearbeitet worden. Im Anschluß an vorliegende Beobachtungen über den weiteren Verlauf der Kristallisation werden die rationellen Bedingungen für die Verwendung der genannten Impfmaterialien einer näheren Erörterung unterzogen.

Schrifttum.

1. H. Cassel und E. Landt, Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. **77**, 488 (1927).
2. J. B. Cohn, Practical Organic Chemistry (London 1915).
3. J. A. Kucharenko, Ratgeber des Zuckerkochers (Kiew 1930).
4. S. Mattson, J. physic. Chem. **37**, 223 (1933).
5. J. G. Thieme, Studien über das Verkochen von Zuckerrohrsäften (Jena 1927).
6. P. P. v. Weimarn, Kolloid-Z. **36**, 118, 176 (1925)

Aus dem van't Hoff-Laboratorium der Rijksuniversiteit Utrecht (Holland).

Elektrophoresemessungen an hydrophoben Kolloiden.

Von S. A. Troelstra und H. R. Kruyt (Utrecht, Holland).

(Eingegangen am 18. Juli 1942)

Sehr viele Elektrophoresemessungen an Solen sind mit dem Gedanken ausgeführt worden, daß gerade die Elektrophoresegeschwindigkeit (E.G.) einen Maßstab für den wichtigsten Teil des Potentialsprunges zwischen Kolloidteilchen und Zwischenmedium darstellen könnte, desjenigen Gebietes nämlich, das zugleich auch — eventuell zusammen mit anderen Größen — für die Stabilität des Sols bestimmend ist. Überhaupt wurde die Elektrokinese im allgemeinen viele Jahre hindurch als ein Schlüssel zur Klärung der Stabilitätsfrage betrachtet.

Mit der Zeit kamen jedoch Zweifel auf, sowohl an der Richtigkeit der Deutung gemessener Potentiale und Geschwindigkeiten als auch an ihrer unmittelbaren Bedeutung für die Stabilität. Wir haben nun versucht, Elektrophoresemessungen auf solche Weise durchzuführen, daß ein Teil der theoretischen Einwände gegenstandslos wird. Wir hofften dabei auf die Möglichkeit, unter diesen Umständen doch noch einen Vergleich mit parallel durchgeführten Stabilitätsmessungen ziehen zu können; mit dem so erhaltenen Tatsachenmaterial müßte man dann eine Hypothese wie die von Eilers und Korff[1]) prüfen können. Die genannten Forscher gingen von dem Gedanken aus, daß in der Größe $\zeta^2/\varkappa$, die eine Energie darstellt, ein guter Maßstab für die Stabilität gefunden werden könne. Die Koagulation ist von uns bereits mit Hilfe von Extinktionsmessungen ausführlich studiert worden[2]).

Methodik.

Es gibt eine große Anzahl von Verfahren zur Beobachtung und Messung der Elektrophorese. Wir können zwei Hauptgruppen unterscheiden: Makro- und Mikromethoden. Den ersteren haften viele Beschwerden an, wenn das Medium (die Intermizellarflüssigkeit) sehr elektrolytarm ist; vor allem die richtige Wahl der übergeschichteten Flüssigkeit verursacht dann viel Kopfzerbrechen.

---

[1]) H. Eilers und J. Korff, Chem. Weekblad **33**, 358 (1936); Trans. Faraday Soc. **36**, 229 (1940).

[2]) S. A. Troelstra, Diss. (Utrecht 1941); S. A. Troelstra und H. R. Kruyt, Kolloid-Beih. **54** (erscheint demnächst).

Man kann alle Schwierigkeiten in den Worten zusammenfassen, daß das Verhalten des Sols an einer Grenzfläche mit ungewöhnlichem und während des Experiments veränderlichem Charakter studiert wird. Außerdem ist diese Grenzfläche oft nur schlecht zu beobachten.

Der Umstand, daß vor einigen Jahren im van't-Hoff-Laboratorium von van Gils[3]) eine elegante Mikromethode ausgearbeitet wurde, und die Tatsache, daß auch die Extinktiometrie bei verdünnten Solen weniger Komplikationen mit sich bringt, als bei konzentrierteren, führten uns von selbst zur Anwendung dieser Methode. Vorbedingung für die Verwendung eines Verfahrens, bei dem die Bewegung der einzelnen Teilchen gemessen wird, ist natürlich, daß die Mizellen ultramikroskopisch sehr gut sichtbar sein müssen; die Dunkelfeldbeleuchtung in der Elektrophoreseküvette ist ja wesentlich schwächer als die im Spaltultramikroskop erhaltene. Für eine ausführliche Diskussion der Methode verweisen wir auf die Veröffentlichungen von van Gils.

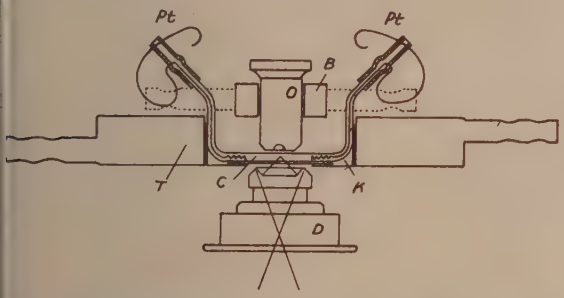


Fig. 1. Montierung der runden van Gils-Küvette. T geschlossene Trommel; K offenes Gefäß, worin die Küvette C; O Objektiv; B Kupferblock; D Dunkelfeldkondensor; Pt Platinelektroden.

Die Montierung der runden Küvette ist in Fig. 1 abgebildet. Eine Verbesserung besteht darin, daß auch das Objektiv durch den Kupferblock B auf Temperatur gehalten wird. Die Kautschukansätze (Ventilschlauch) werden vor der Messung mit Glasstäbchen verschlossen. Ein wichtiger Punkt ist die richtige Anpassung des Küvettenquerschnittes an den freien Objektabstand des Objektivs (in Wasser) und an die Lage des Brennpunktes des Dunkelfeldkondensors. Der aus dem Reichert-Spiegelkondensor tretende Lichtkegel wurde durch Anbringen einer stark konvergierenden Linse unter dem Kondensor gleichmäßig vergrößert. Es läßt sich nämlich nur dann große Genauigkeit erreichen, wenn die Küvette von oben bis unten durchgemessen werden kann.

Wie bekannt, ist das scheinbare Strömungsprofil als Folge der Elektroosmose und Elektrophorese in der geschlossenen runden Küvette ein Rotationsparaboloid. Die Rechnung zeigt, daß die Flüssigkeit längs eines Zylinders mit dem Radius 0,707 R, also in einem Abstand von 0,293 R = 0,1465 h (R = Radius, h = innerer Durchmesser der Küvette) von der Wand stillsteht. In einer senkrecht durch die Achse gelegten Ebene (zentrierte Aufstellung) finden wir eine parabolische Geschwindigkeitsverteilung. Nennen wir die Geschwindigkeit der elektroosmotischen Verschiebung v_0 und die E.G. v_e und rechnen wir die Bewegung in der Richtung zum negativen Pol positiv, so finden wir an der Wand die Geschwindigkeit $v_e + v_0$, in der Mitte $v_e - v_0$ und nur auf den Höhen 0,147 h und 0,853 h (h' und h'') die Geschwindigkeit v_e.

Nun läßt nach unserer Erfahrung wohl noch eine soeben gereinigte Küvette, gefüllt mit einem „reinen" Sol, eine symmetrisch parabolische Geschwindigkeitsverteilung erkennen, aber dieses ist nicht von langer Dauer und schon gar nicht, wenn das Sol Elektrolyte enthält und bereits an Stabilität eingebüßt hat. Wahrscheinlich kommt die Asymmetrie hauptsächlich durch Absetzen der Teilchen an den Glaswänden, vor allem am Boden, zustande; die „Decke" der Küvette bleibt lange sauber. Man kann daher beträchtliche Fehler machen, wenn man nur unten in der Küvette (auf h') mißt. Die Asymmetrie bleibt aber für gewöhnlich doch wohl innerhalb solcher Grenzen, daß es gestattet ist, den Mittelwert aus den Messungen auf h' und h'' zu nehmen. Dies haben wir oftmals kontrolliert.

Auch aus Messungen direkt an den Wänden, unten (w'), oben (w'') und in der Mitte (m) ist die E.G. direkt zu berechnen. Aus den eben genannten Werten für die Geschwindigkeiten folgt, daß die Summe unmittelbar 2 v_e ergibt. In der Tat erhielten wir auf diese Weise sehr befriedigende Ergebnisse, so lange der Boden nicht mit Flocken bedeckt war. Eine andere Schwierigkeit ist, daß an der oberen Wand (w'') nur äußerst wenig Teilchen sichtbar sind. Wir fanden z. B. aus den Werten auf w', w'' und m: 3,17 μ, aus den Werten auf h' und h'': 3,24 μ.

Am genauesten ist es schließlich, auf willkürlichen Höhen zu messen und die E.G. auf graphischem Wege zu bestimmen[4]).

[3]) G. E. van Gils, Diss. (Utrecht 1936); G. E. van Gils und H. R. Kruyt, Kolloid-Beih. **45**, 60 (1936).

[4]) S. A. Troelstra, Diss. (Utrecht 1941).

Bloß selten hatte es auch wirklich Sinn, eine solche Genauigkeit anzustreben; unsere Sol—Elektrolyt-Gemische weisen während der ersten Stunden nach ihrer Herstellung beträchtliche Zeiteffekte auf. Das Abwarten eines konstanten Endwertes hatte ebensowenig Sinn, da die Koagulation schon während der ersten Viertelstunde nach dem Mischen gemessen worden war. Wir bestimmten daher die E.G. in der Regel durch Messung von mindestens vier Küvettenfüllungen, abwechselnd auf den Höhen h' und h''. An jeder Füllung wurden zehn Zeiten gemessen, wobei die Feldrichtung jedesmal umgekehrt wurde.

Die Zeiten wurden auf einer Stoppuhr mit einer Einteilung in 0,01 Sek. abgelesen. Nach monatelanger Übung bleiben die Schwankungen der persönlichen Reaktionszeit leicht unterhalb 0,05 Sek. Wir haben diese Übung dazu ausgenützt, die Meßdauer so kurz wie möglich zu halten. Die Wahrscheinlichkeit von Störungen als Folge des Stromdurchganges (Bildung von Elektrolyseprodukten, vor allem bei hohen Salzkonzentrationen, eventuell sogar Gasentwicklung) wird damit auf ein Minimum beschränkt; zugleich bleibt die Sedimentation grober Teilchen (Koagula) gering.

Von den gemessenen Zeiten wurden die reziproken Werte berechnet und für jede Füllung der Mittelwert bestimmt, aus den so erhaltenen Zahlen Mittelwerte für h' und h'' abgeleitet und diese schließlich zu einem Endergebnis zusammengefaßt, das mit Hilfe der Zahlen für Vergrößerung, Voltage und Elektrodenabstand in $\mu \cdot$ cm/V. Sek. ausgedrückt wurde.

Die Elektrophoreseformel.

Die gemessene Geschwindigkeit muß uns als Maß für die Potentialdifferenz (ζ) zwischen der „Mitte" der Flüssigkeit und dem Übergangsgebiet von freiem Wasser zu anhaftendem Wasser dienen. Ein direkter Zusammenhang mit der Gesamtpotentialdifferenz $\Delta\varphi$ zwischen den zwei Phasen besteht eigentlich nicht, sogar wenn man vom χ-Potential [Lange[5])] absieht. Das ζ-Potential kann größer oder kleiner sein und von entgegengesetztem Vorzeichen. Dies wird deutlich, wenn man zwischen potentialbestimmenden und peptisierenden Ionen richtig unterscheidet. Hier interessiert uns vor allem der Zusammenhang zwischen ζ-Potential und Stabilität.

Für die Berechnung von ζ aus der gemessenen E.G. (u) bedient man sich gewöhnlich der Formel von Henry[6]):

$$u = \frac{H D \zeta}{4 \pi \eta} f(\varkappa R),$$

worin H die Feldstärke und $f(\varkappa R)$ einen Faktor bedeutet, der von $\frac{2}{3}$ (für $\varkappa R \sim 0{,}5$) bis 1 (für $\varkappa R \sim 300$) variiert. Dabei bleibt die Bremswirkung von Relaxationskräften unbeachtet und die Werte für D und η sind unsicher. Das Teilchen wird als nicht leitend betrachtet.

Die Relaxation entsteht dadurch, daß das elektrische Feld und die Flüssigkeitsströmung die Ionenhülle deformieren. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesen Effekt in Rechnung zu setzen. Nach denen von Paine[7]) und Mooney[8]) sind vor allem die von Komagata[9]) und Hermans[10]) zu nennen. Auch die Methode von Bikerman[11]), der von der Wandleitfähigkeit ausgeht, verdient Beachtung.

Die Vorgänge bei der Elektrophorese sind so kompliziert, daß eine Berechnung nur unter einer großen Zahl von Voraussetzungen und Vereinfachungen möglich ist. Ein Kolloidteilchen weist ja im Vergleich zu einem einzelnen Ion solche Dimensionen auf, daß bei der Bewegung des Teilchens gegen die Flüssigkeit ein Teil der Gegenionen mit der Flüssigkeit in der nächsten Umgebung mitgerissen wird, ein anderer Teil hingegen nicht. Man sieht nun leicht ein, daß das Verhältnis dieser zwei Teile von der Ausdehnung, der „Dicke" der Doppelschicht und dem Radius des Teilchens abhängt, also von der Größe $\varkappa R$. Das Ergebnis einer Rechnung hat daher im allgemeinen nur für einen bestimmten Wert von $\varkappa R$ Bedeutung. Für eine ausführliche Diskussion und neuerliche Berechnung der Elektrophorese verweisen wir auf eine Arbeit von Overbeek[12]).

Wie sogleich ersichtlich sein wird, haben wir Elektrophoresegeschwindigkeiten hauptsächlich in ziemlich hohen Elektrolytkonzentrationen, also bei stark verminderter Dicke der Doppelschicht, gemessen. Wir wollen daher das Ergebnis von Hermans noch etwas eingehender betrachten.

[5]) E. Lange, Handb. exp. Physik XII, 2, 265 (1933).

[6]) D. C. Henry, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 106 (1931).

[7]) Paine, Proc. Cambridge Philos. Soc. **28**, 83 (1931—1932).

[8]) M. Mooney, J. physic. Chem. **35**, 331 (1931).

[9]) S. Komagata, Res. electrotechn. Lab. Tokio **1935**, no. 387, Sept.

[10]) J. J. Hermans, Philos. Mag. (7) **26**, 650 (1938); Trans. Faraday Soc. **36**, 133 (1940).

[11]) J. J. Bikerman, Trans. Faraday Soc. **36**, 154 (1940).

[12]) J. Th. G. Overbeek, Diss. (Utrecht 1941) und eine demnächst erscheinende Arbeit in Kolloid-Beih.

Schematisch können wir diese Formel für $\varkappa R \gg 1$ wie folgt schreiben:

$$u = \frac{H D \zeta}{4 \pi \eta}(1 + \alpha \zeta + \beta \zeta^2).$$

Der erste Korrekturterm (Koeffizient α) rührt vom Einfluß des Feldes auf die Gegenionen her, der zweite (Koeffizient β) entsteht durch die Deformation der Hülle infolge der Flüssigkeitsbewegung. Aus der Formel ergibt sich, daß $\alpha = 0$ für symmetrische Elektrolyte, $\alpha > 0$ für ein Salz, dessen Kation höhere Wertigkeit besitzt als das Anion ($BaCl_2$, $AlCl_3$), und $\alpha < 0$ für den umgekehrten Fall (K_2SO_4, $K_4Fe(CN)_6$). Dies bedeutet — wenn man auf das Vorzeichen von ζ achtet — daß ein Nebenion mit höherer Wertigkeit als der des Gegenions dem Kolloidteilchen eine Beschleunigung erteilen wird; besitzt hingegen das Gegenion die höhere Valenz, so wird das Mizell abgebremst.

β ist immer positiv und bedeutet daher stets eine Bremsung. Beide Korrekturtermen ($\alpha\zeta$ und $\beta\zeta^2$) erhalten für $\zeta = 100$ mV einen Wert von ~100 Proz., was erschreckend hoch ist. Dies zeigt deutlich, wie zweifelhaft noch eine Deutung des gemessenen u selbst in diesem besonderen Falle ($\varkappa R \gg 1$) ist.

Messen wir das u eines Sols mit hohem Dispersitätsgrad als Funktion der Konzentration irgendeines Salzes, so durchlaufen wir zugleich eine ausgedehnte Reihe von $\varkappa R$-Werten, mit anderen Worten: u und ζ stehen zu Beginn, in der Mitte und am Ende einer Kurve nicht in demselben Verhältnis zueinander. Dies könnte uns dazu bringen, die Messung der E.G. voll Unlust ruhen zu lassen, da es wenig Sinn hat, sich auf Grund einer u—c-Kurve in Vermutungen zu vertiefen.

In der Literatur begegnen wir vielen Ergebnissen, die auf der Grundlage einer konstanten u—ζ-Beziehung recht unwahrscheinlich aussehen, sogar dort, wo die Methodik auch höheren Ansprüchen genügt. Betrachten wir mit der Absicht, irgendeinen Zusammenhang mit der Stabilität zu entdecken, z. B. die Kurven, die van Gils[13]) am AgJ-Sol gemessen hat, so bemerken wir das folgende:

a) KNO_3 ergibt eine maximale E.G. bei ungefähr 1 m Mol. Dieses bei einwertigen Gegenionen allgemein auftretende Maximum kann leicht auf den Relaxationseffekt zurückgeführt werden. Es ist doch sehr gut möglich, daß bei kleinerwerdendem ζ die Bremswirkung in stärkerem Maße abnimmt als die relative Bewegung Teilchen—Flüssigkeit, die durch den Hauptterm (die Smoluchowski-Formel) ausgedrückt wird. Und unserem Gefühl nach ist es zunächst befriedigend, daß von Rutgers[14]) durch Einführung der Wandleitfähigkeit das entsprechende Maximum in der Strömungspotentialkurve ausgeschaltet werden konnte.

b) Mehr Befremdung ruft es hervor, daß KJ oder KBr (potentialbestimmend) die E.G. erst in höheren Konzentrationen zunehmen läßt, während wir doch annehmen dürfen, daß für jede p_J-Einheit die Wandladung um einen konstanten Betrag vergrößert wird. Nun besteht zweifellos auch hier eine teilweise Aufhebung der Relaxation, aber warum anscheinend um so viel später als beim KNO_3?

c) $Ba(NO_3)_2$ vermindert anfangs die E.G. sehr stark, aber gerade im Gebiet der Flockung beobachten wir ein deutliches Ansteigen.

d) Was die mehrwertigen Kationen betrifft, so drängt sich die Frage auf, ob Al wirklich umladend wirken kann. Bei Vester[15]) finden wir davon nichts. Weiter lädt das vierwertige Th schon in geringerer Konzentration um als das sechswertige Hexol.

Spielen Verunreinigungen des Sols bei diesen Erscheinungen eine Rolle?

Eigene Messungen.

Wir haben Messungen am AgJ- und am Fe_2O_3-Sol durchgeführt. Das erstere ist schon in vieler Hinsicht gründlich untersucht worden. Vom Fe_2O_3-Sol studierten wir eine streng hydrophobe Form; bei der Elektrophorese dieses Sols traten jedoch Komplikationen auf. Darum geben wir hier in erster Linie die Ergebnisse wieder, die wir mit dem AgJ-Sol erhalten haben. Wegen der Herstellung beider Sole verweisen wir auf andere Veröffentlichungen[16, 17]).

Zuerst untersuchten wir, inwiefern die Kurven von van Gils an unserem eigenen AgJ-Sol reproduzierbar waren, vor allem in den verdächtigen Abschnitten. Einige Ergebnisse sind in Fig. 2 zusammengefaßt. Die Kurve für Ba ist ungefähr dieselbe geblieben, ebenso die für KJ. Auffallend ist, daß das Maximum für KNO_3 viel stärker als früher zum Ausdruck kommt. Es

[13]) G. E. van Gils, Diss. (Utrecht 1936); H. R. Kruyt und G. E. van Gils, Kolloid-Z. 78, 36 (1937).

[14]) A. J. Rutgers, Trans. Faraday Soc. 36, 69 (1940).

[15]) C. F. Vester, Diss. (Utrecht 1935).

[16]) H. de Bruyn und S. A. Troelstra, Kolloid-Z. 84, 192 (1938).

[17]) Siehe Fußnote 2.

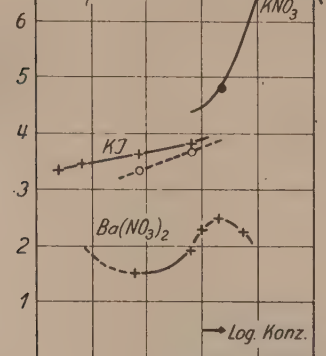


Fig. 2. Elektrophorese des AgJ-Sols mit KNO_3, KJ und $Ba(NO_3)_2$. E.G. des „reinen" Sols = 3,30 μ.

werden hier für AgJ bisher ungekannte Geschwindigkeiten erreicht. Es liegt auf der Hand, dies durch die größere Reinheit des Sols zu erklären, da ja Spuren zweiwertiger Ionen [Cu und Zn[18])] die E.G. stark erniedrigen.

Was die Messungen mit Al und Th anbelangt, so zeigt es sich, daß diese Ionen allein nicht umladend wirken; in der bloß verdünnten Lösung haben wir es mit stark aufgeladenen Hydrolysenprodukten zu tun und die Messungen spiegeln den Effekt des Ions nicht wieder.

Kurven wie die in Fig. 2 stellen keine ζ—c-Funktion dar; theoretisch mögen sie wohl interessant sein, aber wenn es um den Einfluß von Elektrolyten auf die Gegenionenhülle geht, können sie uns eigentlich nichts aussagen. Wir haben uns nun die Frage gestellt, ob es nicht möglich wäre, die Nebeneffekte zum größten Teile auszuschalten, so daß die eigentlichen Veränderungen des ζ deutlicher zutage treten können. Es schien uns zweckmäßig, alle unsere Messungen in Gegenwart einer konstanten Menge KNO_3 zu wiederholen, z. B. mit der dem KNO_3-Maximum entsprechenden. Erstens verleihen wir dadurch dem Mizell größere Bewegungsfreiheit und zweitens arbeiten wir dann in einem verhältnismäßig kleinen Gebiet von $\varkappa R$-Werten. Dies bedeutet, daß wir dann auch ohne die Kenntnis einer richtigen Elektrophoreseformel eine Kurve von Anfang bis Ende auf dieselbe Weise auslegen dürfen. Vergleichen wir verschiedene Salze untereinander, dann müssen wir daran denken, daß die Korrekturen vom Salztypus abhängig sind.

[18]) H. de Bruyn und J. Th. G. Overbeek, Kolloid-Z. 84, 186 (1938).

Die Tatsache, daß wir das Sol nunmehr mit einem Elektrolytgemisch versetzen, hat noch Folgen, die nicht leicht zu übersehen sind. Wird die Wirkung der Ionen additiv sein, oder werden wir Sensibilisation oder Antagonismus finden? Im Vergleich mit der Koagulierung ohne einen Extrazusatz von KNO_3 werden wir eine Beschleunigung der Flockung als Folge der erhöhten Elektrolytkonzentration erwarten. Dagegen kann eine Hemmung durch Gegenionenaustausch und Verminderung der Aktivitäten verursacht werden.

Nehmen wir z. B. Gemische, worin konstant 12 m Mol KNO_3, aber zunehmende Mengen $La(NO_3)_3$ enthalten sind, nehmen wir an 10^{-7} bis 10^{-3} Mol-Liter. Das $\varkappa$ variiert für diese Gemische von 3,6—4,4 · 10^6, der Aktivitätskoeffizient des La-Ions von 0,32 bis 0,25. (Ohne KNO_3 würde sich f_{La} zwischen 0,99—0,45 bewegen!) Mit KNO_3 wird La erst bei höherer Bruttokonzentration dieselbe Wirkung auf ein AgJ-Teilchen ausüben als ohne das KNO_3. Außerdem wird sich durch das große Angebot an K-Ionen das La weniger stark an der Wand anhäufen, was ebenfalls den Effekt verringern muß. Demgegenüber steht die Tatsache, daß für alle La-Konzentrationen die gesamte Salzkonzentration in so hohem Maße zugenommen hat, daß eine allgemeine Erniedrigung des ζ zu erwarten ist. Von all dem sehen wir in der Elektrophoresekurve nichts abgebildet, da das Vorhandensein eines veränderlichen Relaxationseffektes in der Kurve ohne KNO_3 einen Vergleich sehr schwierig macht. Vielleicht können wir jedoch durch Vergleich der entsprechenden Extinktions-Konzentrations-Kurve etwas davon zu sehen bekommen.

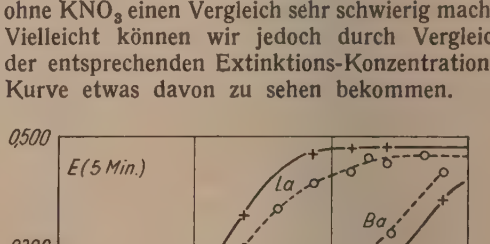


Fig. 3. ———— Koagulierung eines AgJ-Sols [0,4 m Mol AgJ/Liter mit $Ba(NO_3)_2$ oder $La(NO_3)_3$]; ———— idem, bei Gegenwart von 12 m Mol (HNO_3 + KNO_3, 1:10) im Liter.

Aus Fig. 3, die die E—c-Kurven für Ba und La, mit und ohne 12 m Mol 1—1wertigen Elektrolyten wiedergibt, können wir ableiten, daß die Flockung mit Ba in den hohen Konzentrationen tatsächlich gebremst wird, in den niedrigeren

hingegen etwas schneller verläuft. Das La andererseits läßt sich anscheinend nur mit großer Mühe von der Wand vertreiben; das höhere Endniveau weist darauf hin, daß nicht nur die Flokkung über das ganze Gebiet beschleunigt ist, sondern daß auch die Aggregate etwas kompakter geworden sind[19]).

Jedenfalls erscheint es der Mühe wert, einmal eine Reihe von E.G.-Kurven mit einer solchen Beimengung von 1—1wertigem Elektrolyt zu bestimmen. Nun liegt das Maximum für KNO_3 in einem frischen Sol bei 10—40 m Mol-Liter. Es verschiebt sich nach niedrigeren Konzentrationen, je nachdem man länger mit der Messung wartet. Wir wählten für unsere Zwecke 12 m Mol KNO_3 und bestimmten auch eine Kurve mit 24 m Mol KNO_3, um zu sehen, ob der Kurventypus derselbe bleibt. Erst lagen unsere Messungen zeitlich ziemlich auseinander und wurden auch nicht alle an gleich alten Verdünnungen des Standardsols ausgeführt. Dadurch war die Reproduzierbarkeit, vor allem in den niedrigeren Konzentrationen, nicht sehr befriedigend; die allgemeine Kurvengestalt blieb jedoch nahezu unverändert. Wir haben daher schließlich noch einmal Kurven an so weit wie möglich demselben verdünnten Sol innerhalb weniger Wochen aufgenommen.

Wir haben bereits die Hydrolyse von Al und Th erwähnt; diese Ionen verlangen entschieden ein saures Medium, wenn man wirklich ihr Verhalten als Ion studieren will. Wir haben hier die Möglichkeit, dieses Medium dadurch zustande zu bringen, daß wir das KNO_3 ganz oder teilweise durch HNO_3 ersetzen. Wir wählten ein Gemisch von 10,8 m Mol KNO_3 und 1,2 m Mol HNO_3 (Endkonzentration!) und verwendeten dies auch bei den anderen Ionen. Das p_H ist demnach ~2,9. Die E.G. wird durch das Gemisch wohl in geringerem Maße erhöht als durch KNO_3 allein, aber bei Gegenwart mehrwertiger Ionen macht dies nur in den niedrigsten Konzentrationen einen Unterschied aus. Weiter weisen alle Messungen einen Zeiteffekt auf (nach einigen Stunden ist die E.G. 0,1—0,5 μ niedriger), aber wir haben immer an der Messung zwischen 15 und 30 Min. nach der Mischung festgehalten.

In Fig. 4 findet man die Ergebnisse für Ba, Mg, La, Al und Th. Wir bemerken, daß große Einheitlichkeit erhalten wird; die verschiedenen Valenzgruppen liegen der Konzentration nach deutlich voneinander getrennt. Die Kurve für Ba fällt in hohen Konzentrationen mit derjenigen

[19]) Siehe Fußnote 2.

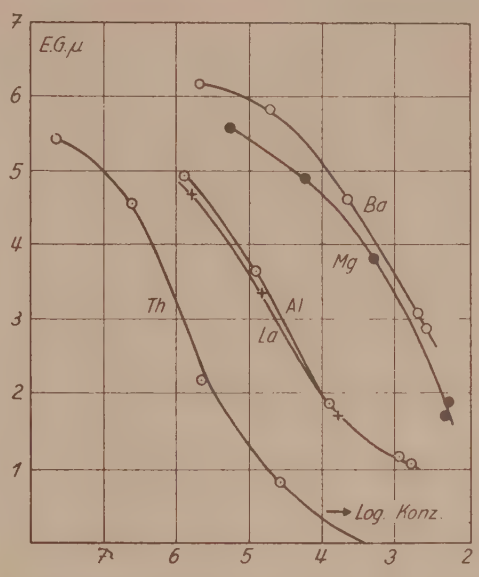


Fig. 4. Elektrophorese eines AgJ-Sols mit Nitraten von Ba, Mg, Al, La und Th bei Gegenwart von 12 m Mol ($HNO_3 + KNO_3$, 1:10) im Liter.

zusammen, die wir in Fig. 2 für Ba gegeben haben; in der letzteren wird anscheinend nach der Abnahme von ζ die Aufhebung der Bremswirkung merkbar. Zum Überfluß haben wir noch einmal bei konstanter Ba-Konzentration ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol) den Einfluß des KNO_3 untersucht; das Resultat ist in Fig. 6 eingetragen.

Es zeigte sich, daß Th in hohen Konzentrationen ($-\log c = 3{,}6$) doch noch eine schwache Umladung hervorruft. Eine Wiederholung dieser Messung mit 12 m Mol HNO_3 ($p_H \sim 1{,}9$) ergab eine nicht genau zu bestimmende sehr kleine negative E.G. Überdies entwickelten sich in diesem sauren Medium sehr schnell Gasblasen an den Elektroden. Wir dürfen wohl annehmen, daß sich die Kurve des Th-Ions in diesen Konzentrationen der Abszisse asymptotisch nähert.

Rechnen wir, um ganz korrekt zu sein, die Konzentrationen in Aktivitäten um, dann verändern die Kurven ihre Gestalt nur wenig; in den hohen Konzentrationen biegen sie etwas weniger schnell ab. Die Abstände zwischen den Wertigkeitsgruppen sind im E.G.-log a-Diagramm größer geworden. In den sehr niedrigen Konzentrationen müßte man eigentlich noch den Gegenionenaustausch in Rechnung setzen.

Es ist naheliegend, diesen Ergebnissen, die anscheinend die Änderung des ζ-Potentials viel besser als die früheren wiedergeben, Koagula-

tionsmessungen an denselben Objekten gegenüberzustellen.

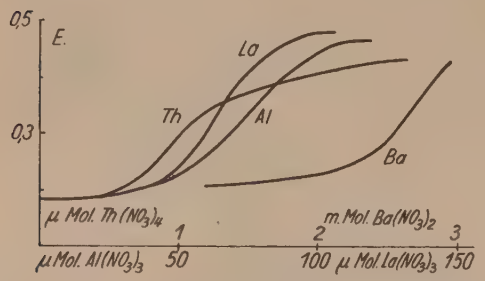


Fig. 5. E—c-Kurven für die Koagulierung eines AgJ-Sols (0,4 m Mol AgJ/Liter mit verschiedenen Salzen bei Gegenwart von jeweils 12 m Mol ($HNO_3 + KNO_3$, 1:10) im Liter.

In Fig. 5 findet man das Resultat von Extinktionsmessungen mit den Nitraten von Ba, La, Al und Th bei Gegenwart von jeweils 12 m Mol ($HNO_3 + KNO_3$, 1:10) im Liter. Die Vorgangsweise bei diesen Messungen ist an anderer Stelle beschrieben worden[20]). Die Kurven geben die Extinktion nach 5 Min. wieder; in Fig. 4 kann man die dazugehörigen u-Werte für Beginn und Ende des Koagulationsgebietes und, wenn man will, auch für den Wendepunkt ablesen. In Tabelle I sind die Ergebnisse zusammen mit den berechneten Werten für $u^2/\sqrt{\Sigma cz^2}$, die wir als proportional $\zeta^2/\varkappa$ betrachten können, wiedergegeben. Daß gerade die einwertigen Ionen durch unser Verfahren ausgeschaltet werden, macht es schwer, die erhaltenen Zahlen als wirkliche Prüfung der Hypothese von Eilers und Korff zu betrachten.

Tabelle I.

Ion	u	$u^2/\sqrt{\Sigma cz^2}$	idem für Wendepunkt
Ba	2,8—3,0	38—47	42
Al	2,0—2,4	25—37	31
La	2,0—2,4	25—37	28
Th	1,6—3,8	17—93	58
Sol	7,0	232	

Wir können uns jedoch die Frage stellen, ob der Zusammenhang zwischen Stabilität und elektrokinetischem Potential wohl jemals ein einfacher sein kann, wo wir doch gefunden haben, daß die Wirkung des koagulierenden Ions nicht nur in einer Deformation der Ionenhülle, sondern auch in einer direkten Verkittung der Teilchen zu suchen ist. Anscheinend ist die Ausdehnung der Gegenionenhülle nur einer der Faktoren, die den Flockungsmechanismus regeln. Auch die Anzahl und Art der stärker gebundenen Gegenionen ist von Bedeutung (Sternschicht).

Außerdem sind wir Fällen begegnet[21]), wo eine gut entwickelte Ionenhülle keineswegs imstande war, die Teilchen gegen Verklebung zu schützen. Ein dritter wichtiger Punkt ist demnach die Verteilung der Ladung über die Oberfläche. Für die Elektrophorese scheint es ziemlich gleichgültig zu sein, auf welche Weise die Ladung das Kolloidteilchen „umhüllt". Dies erklärt vielleicht die Tatsache, daß wir in den Flockungsgebieten so oft eine beträchtliche Elektrophorese beobachten und daß es nur durch einen sehr großen Überschuß an Elektrolyt gelingt, die E.G. bis nahezu auf Null herabzusetzen. Selbstverständlich muß die Art der Wand- und Gegenionen mit in Betracht gezogen werden; es kann z. B. eine schwach dissoziierende Verbindung entstehen. Das bekannte Beispiel hierfür ist die Bildung unlöslicher Stannate beim SnO_2-Sol, aber auch die Stabilität unseres Fe_2O_3-Sols wird durch den Chemismus der Doppelschicht weitgehend beherrscht[22]).

Wenn wir nun wieder zu den E.G.-Messungen zurückkehren, so ist ein Vergleich zwischen KNO_3, K_2SO_4 und $K_4Fe(CN)_6$ theoretisch interessant. Tatsächlich läßt sich, wie Fig. 6 zeigt, eine Beschleunigung feststellen, die mit der Wertigkeit

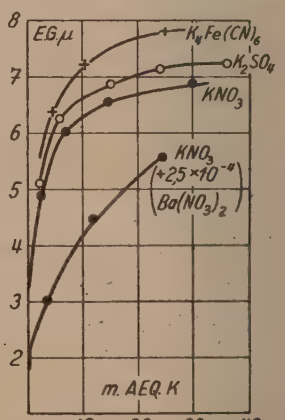


Fig. 6. Elektrophorese eines AgJ-Sols mit KNO_3, K_2SO_4 und $K_4Fe(CN)_6$; außerdem mit KNO_3 + konstant $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol $Ba(NO_3)_2$.

[20]) Siehe Fußnote 2.

[21]) S. A. Troelstra, Diss. (Utrecht 1941) und eine demnächst erscheinende Arbeit zusammen mit H. R. Kruyt in Kolloid-Beih.

[22]) Siehe Fußnote 4.

des Nebenions zunimmt. Auch diese Messungen wurden innerhalb einer halben Stunde nach der Mischung ausgeführt; im Laufe der Zeit ändert sich wohl die Größe des Effektes, aber nicht die Reihenfolge der Anionen.

Weiter waren wir sehr begierig zu wissen, wie die E.G.-p_J-Kurve bei Gegenwart von 12 m Mol KNO_3 aussehen würde. Eine Reihe von Messungen bei $p_J = 2{,}5$—$5{,}8$ zeigte zu unserer Überraschung nur eine sehr geringfügige Änderung der E.G. ($\pm 6\,\mu$) (Fig. 7).

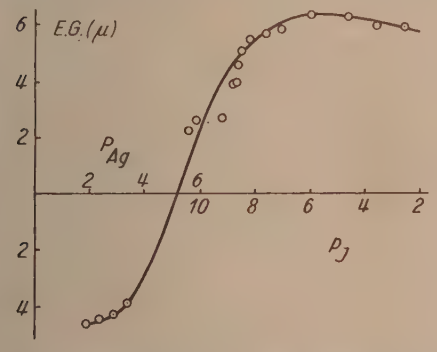


Fig. 7. Einfluß des p_J auf die Elektrophorese eines AgJ-Sols in Gegenwart von 12 m Mol KNO_3.

Gingen wir näher an den Ladungsnullpunkt heran, so wurde die Messung des p_J sehr schwierig; die E_J's zeigten einen anhaltenden Gang und selbst nach Stunden ließ sich noch kein Endzustand erreichen. Eine Berechnung des p_J mit Hilfe des nebenbei gemessenen Adsorptionsvermögens stößt wegen der Unsicherheit in der Lage des Ladungsnullpunktes und in dem Werte des Löslichkeitsproduktes auf Schwierigkeiten. Doch ist wohl ersichtlich, daß nur ganz in der Nähe des Ladungsnullpunktes der erwartete Anstieg der E.G. stattfindet. Von $p_J \sim 7$ an treten anscheinend andere Effekte in den Vordergrund. Wir haben auch noch einige Punkte auf der positiven Seite gemessen.

Auch beim Fe_2O_3-Sol finden wir ein p_H-Gebiet ($p_H = 4{,}4$—$2{,}4$, also weit vom Ladungsnullpunkt entfernt), in welchem sich die E.G. nur sehr wenig ändert (3,75—3,90 μ). Die weiteren E.G.-Messungen am Fe_2O_3-Sol waren wenig befriedigend; sehr oft wurde nämlich in größeren Elektrolytkonzentrationen an verschiedenen Teilchen desselben Sols entgegengesetzte Ladung sichtbar. Deshalb wollen wir davon absehen, diese Messungen wiederzugeben. Bemerkenswert ist, daß weder für das Fe_2O_3, noch für das positive AgJ die E.G. durch KNO_3 in dem Maße gesteigert werden konnte, wie dies für den Fall des negativen AgJ möglich war.

Zusammenfassung.

Es wird die Methodik der Elektrophoresemessungen beschrieben. Diese geben nur dann einigermaßen die Änderung des elektrokinetischen Potentials wieder, wenn das Medium ziemlich reich an Elektrolyt ist (Aufhebung der Relaxation). E.G.-Messungen an einem mit mehrwertigen Ionen versetzten AgJ-Sol wurden in Gegenwart von konstant 12 m Mol eines 1—1wertigen Elektrolyten ausgeführt. Die erhaltenen Kurven haben eine viel einfachere Gestalt als die ohne Elektrolyt gefundenen. Es zeigt sich, daß die E.G. auf bemerkenswerte Weise mit der Ladungsdichte des Kolloids zusammenhängt (Messung des AgJ-Sols bei verschiedenen p_J).

Die Ergebnisse werden mit den Resultaten einer extinktiometrischen Untersuchung des Flockungsvorganges verglichen.

Aus der II. Tschechischen Abteilung für innere Krankheiten, Physikalische Therapie (Prof. Pelnář).

Eine Theorie der biologischen Ladung.*)

Von K. Teige (Prag).

(Eingegangen am 10. Juli 1942)

Einleitung.

Nach der von R. Keller[1]) und seinen Mitarbeitern gegebenen und ausführlich bearbeiteten Theorie über histologisches Färben wird das elektrische Färben bestimmter Teile biologischer Objekte dadurch verursacht, daß verschiedene Teile dieser Objekte verschieden geartete Ladungen haben, was die Größe und das Vorzeichen anbelangt, so daß man also von anodischem und kathodischem Gewebe sprechen kann.

Nach dem die einzelnen Teilchen der Farbstoffe verschiedene Ladungen haben, werden an den einzelnen Stellen dieser biologischen Objekte diejenigen Farbstoffe niedergeschlagen und fest-

*) Deutsch bearbeitet von K. Hoffmann (Leipzig).

[1]) R. Keller, Die Elektrizität in der Zelle (dortselbst weitere Literatur).

gehalten, welche die entgegengesetzte Ladung der betreffenden Stelle aufweisen. Die Farbstoffe der gleichen Ladung werden dann von diesen Stellen abgestoßen. Es besteht also hier ein wesentlicher Unterschied in der Ausbreitung der Farbstoffe durch bloße Diffusion, die sicher die Hauptursache des Durchganges der Farbstoffe durch die biologischen Zwischenschichten ist.

Aber die Diffusion ist ein ziemlich allgemeiner Vorgang. Hier handelt es sich um einen Vorgang, der eine feinere Differenzierung bewirkt.

Um die Wirkung eines bestimmten Farbstoffes auf ein biologisches System voraussagen zu können, muß man den Ladungssinn dieses Farbstoffes kennen. Da die Mehrzahl der in der Biologie gebrauchten Farbstoffe Kolloide sind, war es nötig, eine geeignete Methode zur Ermittlung des Vorzeichens dieser kolloiden Farbstoffe zu finden.

Früher hat man zu diesem Zwecke ausschließlich die Kataphorese angewendet.

Diese Methode ist aber mit einer Reihe von Fehlern behaftet. Deshalb hat R. Fürth[2]) eine neue Methode ausgearbeitet, deren Hauptgedanke der folgende ist:

In eine Flüssigkeit tauchen wir zwei Elektroden aus Halbleitern, welche wir mit einer Spannungsquelle von einigen hundert Volt verbunden haben.

Infolge des ziemlich großen Widerstandes der Halbleiter wird trotz der hohen Spannung durch die Flüssigkeit nur ein sehr kleiner Strom durchgehen.

In der Flüssigkeit und in den Elektroden wird ein sehr kleines Absinken des Potentiales eintreten und fast die gesamte Potentialdifferenz wird in der sehr dünnen Zwischenschicht zwischen den Elektroden und der Flüssigkeit auftreten. Dadurch wird sehr leicht ein Potentialgefälle von einigen tausend Volt pro Zentimeter entstehen können.

So bekommen wir eine ziemlich vollständige Ähnlichkeit mit den histologischen Färbeversuchen, wobei wir das Zeichen der Elektrodenladung genau kennen.

Es ist nötig, als geeignetes Elektromaterial ein solches zu wählen, welches sich in der angewendeten Flüssigkeit nicht auflöst und außerdem eine weiße Oberfläche hat, damit man das Anhaften der Farbstoffe an die Elektrode bequem verfolgen kann. Hier haben sich am besten die dünnen Platten der Richterschen Ankerbaukästen bewährt.

[2]) Siehe R. Fürth, Kolloid-Z. **37**, 200 (1925).

Diese Versuche haben eine sehr interessante, unerwartete Erscheinung gezeitigt: daß sogar ausgesprochene Nichtelektrolyte sich in der oben erwähnten Zwischenschicht auf eine Elektrode zu bewegen[3]).

Ja, die Ionen bewegen sich sogar entgegengesetzt der Richtung, die wir sonst gemäß ihrer Ladung erwarten sollten.

Nachdem, wie wir schon angeführt haben, unter den Stoffen, die bei den oben angeführten Versuchen an die Elektroden wandern, auch ausgesprochene Nichtelektrolyte sind, muß von vornherein die Auslegung abgelehnt werden, daß diese Erscheinung durch die gesamte elektrische Ladung der Moleküle dieser Stoffe verursacht wird.

Gegen die Behauptung, daß sich hier die neutralen Moleküle mit den in der Flüssigkeit vorhandenen Ionen verbinden (ausgenommen einige Fälle, z. B. Zucker), stehen die Ergebnisse bei den kleinen Spannungen der gewöhnlichen Elektrolysen, wo sich manchmal tatsächlich Nichtelektrolyte in der Umgebung der Elektroden anhäufen (wohin sie sozusagen von den einzelnen Ionen mitgeführt werden).

Die Ergebnisse dieser Versuche bei kleinen Spannungen sind ganz verschieden von den früher erwähnten Ergebnissen und sind vor allen abhängig von den in der Flüssigkeit vorhandenen Ionen, mit denen sich immer ein oder mehrere nichtionisierte Moleküle verbinden.

Bei der gewöhnlichen Elektrolyse handelt es sich also um vollkommen andersartige Verhältnisse als bei den oben besprochenen, die an der Grenze zwischen zwei Medien entstehen.

Bei dem Versuche einer theoretischen Auslegung dieser Erscheinung wurde ich zur Einführung eines neuen physikalischen Vorganges geführt, eines Vorganges, der uns nicht nur die früher erwähnten Erscheinungen leicht erklärt, sondern auch eine ganze Reihe anderer physikalisch-chemischer Vorgänge.

II. Einführung des neuen physikalischen Vorganges „Polare Diffusion" zur Erklärung der angeführten Erscheinungen.

Nach der Einsteinschen Formel ist die mittlere Verschiebung ξ des kugelförmigen Teilchens, dessen Halbmesser r ist, in der Flüssigkeit, deren innere Reibung η ist, während der Zeit t durch folgende Formel:

$$\xi^2 = \frac{\cdot RT}{3\pi N \eta r} \cdot t$$

gegeben.

[3]) R. Keller, Zbl. inn. Med. **57**, 410 (1936).

In dieser Formel bedeutet R die Gaskonstante für die Anzahl der Teilchen N. Diese Theorie über die Teilchen ellipsoider Form vertiefte Przibram[4]).

Diese Theorie geht von der Lösung der Bewegung von Ellipsoiden in der Flüssigkeit aus, welche Lamb in der Hydrodynamik anführt. Diese ganze Lösung ist ziemlich kompliziert. Wir führen daraus nur das Ergebnis im Falle des Rotationsellipsoides an:

In diesem Falle, wo die gleichen Achsen kleiner sind als die dritte, wo wir also $a > b$, $b = c$, haben, ist die größte Verschiebung in der Richtung der größten Achse, also der Achse a.

Nehmen wir nun ein Teilchen, dessen Form zwar eine Rotationsform ist, dessen beiden Enden aber nicht gleich sind, wo also das Teilchen senkrecht zur Rotationsachse keine symmetrische Form besitzt.

Diese Form nennen wir Birnenform. Diese hat zwei Enden: Ein spitziges und ein abgerundetes.

Hier ist zu erwarten, daß die mittlere Bewegung in Richtung der Spitze schneller sein wird als die Bewegung in Richtung des abgerundeten Endes. Diese Voraussetzung ist sehr wahrscheinlich, kann jedoch wegen der großen Kompliziertheit nicht mathematisch durchgeführt werden. Setzen wir also jetzt voraus, daß der angeführte birnenförmige Körper eine Achse hat, deren Richtung fest im Raume fixiert ist. Dann liegen die mittleren Bahnen des Schwerpunktes dieser Körper bei der Brownschen Bewegung in konstanter Zeit auf der Oberfläche eines Rotationskörpers, welchen wir „Körper der Diffusionsgeschwindigkeit" nennen wollen.

Diese Körper werden höchstwahrscheinlich wieder eine Birnenform haben. Artet diese Birnenform in eine ellipsoidische Form aus, so wird der Diffusionsgeschwindigkeitskörper in erster Annäherung auch eine elliptische Form haben, dessen Mittelpunkt für die Zeit $t = 0$ im Schwerpunkte des Körpers liegen wird.

Abgesehen von diesen ausgearteten Fällen wird die mittlere Verschiebung in einer Richtung am größten sein, und zwar in der Richtung in welcher der ursprüngliche Schwerpunkt des Teilchens am entferntesten von der Oberfläche der Diffusionsgeschwindigkeitskörper liegt. Diese Richtung des Teilchens in der ursprünglichen Lage durchstößt die Oberfläche in einem Punkt, den wir Durchschlagspol der Moleküle nennen wollen.

[4]) Przibram, S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa **121**, 2339 (1912); **122**, 1895 (1913); **123**, 1205 (1914).

Die richtungsmäßig fixierten Moleküle haben bei der Brownschen Bewegung die größte Diffusionsgeschwindigkeit in dieser Richtung. Es ist die gerade in Richtung der spitzen Teile unserer birnenförmigen Moleküle. Die Verbindungslinie des Molekülschwerpunktes mit ihrem Durchschlagspol wollen wir die Durchschlagsachse nennen.

Wenn wir nun in der Flüssigkeit eine größere Anzahl birnenförmiger Moleküle haben, deren Achsen wir in einer bestimmten Richtung halten, so werden sich diese Moleküle in ihrer Gesamtheit in einer bestimmten Richtung bewegen: in der Richtung der Durchschlagsachsen. Und diese Bewegung nennen wir Polardiffusion.

Falls die birnenförmigen Moleküle in eine ellipsoidische Form ausarten, haben wir dann eigentlich zwei Durchschlagspole. In diesem Falle verschwindet darin die Polardiffusion. Hier hat die Durchschlagsachse sozusagen einen nichtpolaren Charakter.

Durch diesen neuen physikalischen Vorgang lassen sich die durch Fürth und seine Mitarbeiter beobachteten Erscheinungen folgendermaßen erklären:

Moleküle in einem starken elektrischen Feld (welches immer an der Grenze zweier Medien auftritt) richten sich infolge ihres elektrischen Dipoles gleich, was bedeutet, daß sich die Achsen dieser Dipole in die Richtung des elektrischen Feldes einstellen.

Wenn dann die Form dieser Moleküle asymmetrisch zur senkrechten Ebene in bezug auf die Richtung des äußeren elektrischen Feldes ist (wenn sie also eine birnenförmige Form haben, deren Achse in der Richtung des elektrischen Feldes liegt), wird die mittlere Bewegung bei einer thermischen, molekularen Bewegung verschieden von derselben Bewegung in entgegengesetzter Richtung sein.

Die Folge davon wird die resultierende Bewegung der Moleküle in einer bestimmten Richtung sein: entweder in der Richtung des elektrischen Feldes oder umgekehrt.

Dadurch werden sich die Moleküle bei einer Elektrode ansammeln, von wo aus sie in das Medium hinter dieser Elektrode durch Diffusion gelangen werden. Dieser Gesamtvorgang, zusammengesetzt einesteils aus der Ansammlung der Moleküle an einer Elektrode, andererseits aus der folgenden Diffusion hinter diese Elektrode, nennen wir polare Diffusion im weiteren Sinne. Eine gewisse Schwierigkeit bereiten die Moleküle ohne elektrischen Dipol, welche auch eine polare Diffusion zeigen, z. B. Zucker.

Die biologische Ladung von Zucker ist stark abhängig von der Anwesenheit der Ionen anderer, in der Lösung enthaltener Stoffe, denn diese Ladung ändert sich z. B. bei der Änderung der Reaktion der Lösung. Darum kann man bei Zuckern und ähnlichen Stoffen ohne permanenten elektrischen Dipol annehmen, daß sie einige, in ihrer Umgebung befindliche, Ionen adsorbieren, wodurch sie ihre wahre elektrische Ladung erhalten.

Es ist jedoch auch eine andere Erklärung möglich: daß nämlich in Molekülen ohne permanenten elektrischen Dipol im starken elektrischen Felde ein Moment induziert wird und daß auch dieses eine polare Diffusion verursachen kann, und zwar folgendermaßen:

Nachdem die Polarisierbarkeit der Moleküle in verschiedenen Richtungen durch den Schwerpunkt des Moleküls verschieden ist, stellen sich diese in einem genügend starken elektrischen Feld annähernd so ein, daß ihr induziertes Moment möglichst groß wird. Damit erhalten wir eine Gleichrichtung der Moleküle und diese kann im Falle der Formasymmetrie eine polare Diffusion bewirken.

Jedoch muß das äußere elektrische Feld nicht einen induzierten Dipol hervorrufen, sondern es genügt vollkommen, wenn dieses äußere elektrische Feld eine solche Veränderung in den zwischenatomaren Elektronenhüllen zwischen den einzelnen Atomen der Moleküle bewirkt, daß diese Veränderung die Moleküle asymmetrisch hinsichtlich der Ebene senkrecht zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes macht. Diese Veränderung wollen wir eine induzierte molekulare Asymmetrie hinsichtlich des äußeren elektrischen Feldes nennen.

Weil wir den Fall, bei dem die polare Diffusion durch den induzierten Dipol verursacht wird vorläufig von dem Falle, in dem diese Veränderung durch die obenerwähnte Asymmetrie verursacht wird, nicht unterscheiden können, ziehen wir beide Fälle unter dem Namen induzierte molekulare Asymmetrie zusammen. Dies können wir um so eher tun, weil die obenerwähnten Vorgänge wahrscheinlich höchst gleichzeitig auftreten. Wenn die induzierte Asymmetrie die polare Diffusion verursacht, ist bei Molekülen mit permanentem elektrischem Dipol die Möglichkeit vorhanden, daß bei einer größeren Stärke des äußeren elektrischen Feldes die Gleichrichtung der Moleküle durch den induzierten Dipol über die Gleichrichtung infolge des permanenten Dipoles vorherrscht.

Wenn der induzierte Dipol in einer bestimmten Richtung größer ist als die Summe der Dipole in einer anderen Richtung, so orientieren sich die Moleküle gewissermaßen um. (Der Satz: „..., daß der induzierte Dipol größer als die Summe der ...", gilt bloß näherungsweise, weil die Verhältnisse viel komplizierter sind. Es wäre hier eine genauere thermodynamisch kinetische Untersuchung nötig; nachdem wir aber keine der dazu nötigen Konstanten kennen, begnügen wir uns mit dieser Annäherung.)

Wenn also bei bestimmten Stoffen oberhalb einer gewissen äußeren elektrischen Feldstärke eine Umorientierung der Moleküle stattfindet, so ändert sich auch die Richtung der polaren Diffusion. Ist diese Richtung der vorhergehenden Richtung entgegengesetzt, so haben wir Stoffe, bei denen sich die Richtung der polaren Diffusion umkehrt. Schon aus diesen Betrachtungen ist ersichtlich, daß wahrscheinlich die Verteilung der Stoffe in biologisch positive und negative eine ziemlich enge ist und daß zwischen diesen beiden Gruppen noch eine Gruppe mit der Umkehrung der biologischen Ladung auftreten kann. Auch kann diese Umkehrung entweder durch die Adsorption von Ionen oder durch Überwiegen des Einflusses der induzierten Asymmetrie auf die polare Diffusion über den Einfluß des permanenten Dipols bei größeren elektrischen Feldern beruhen.

Diese Differenzierung kommt der Kompliziertheit der biologischen Vorgänge sicher näher als die Einteilung in nur zwei geschlossene Gruppen.

Stoffe mit der Änderung der Richtung der Wanderung im elektrischen Felde, also nach unserer Ansicht mit Änderung der Richtung der polaren Diffusion, beschreibt R. Keller folgendermaßen:[5])

„Wenn man diese Spannung zwischen 50 bis 800 Volt variiert, was in der Fürthschen Anordnung leicht möglich ist, so treten verschiedene Änderungen an den Farbstoffen auf, die sich namentlich an den Farbstoffen mit Indikatorcharakter gut verfolgen lassen".

Die oben angeführte Behauptung für unsere Theorie hat jedoch keine große Beweiskraft, weil sie an Farbstoffen getätigt wurde, also an Stoffen von sehr komplizierten Strukturen, welche vielfach am Übergange zu den Kolloiden stehen.

Bei den einzelnen Ionen hat es dann überhaupt keinen Sinn, von ihren festen biologischen Ladungen zu sprechen, weil diese stark abhängig

[5]) R. Keller, Biochem. Z. 168, 96 (1926).

von der ganzen Zusammensetzung der Lösung ist, also vom Einfluß aller Stoffe in der Lösung abhängt.

Weiter muß man sich vor Augen halten, daß die biologische Ladung nicht eine absolute Eigenschaft des betreffenden Stoffes ist, sondern daß auch die Moleküle des Lösungsmittels unter dem Einfluß des äußeren elektrischen Feldes gleichgerichtet sind, daß es sich also bei der polaren Diffusion um ein gewisses Zusammenwirken zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff handelt.

Dadurch ließe sich das große Überwiegen von biologisch negativen Stoffen erklären.

Dies würde einfach bedeuten, daß die Moleküle des Wassers in einem starken elektrischen Felde sich derart ausrichten, daß die innere Reibung einen polaren Charakter bekommt. Jedoch muß man aus dem Umstande, daß Stoffe ohne permanenten elektrischen Dipol sowohl in der Gruppe der positiven als auch negativen biologischen Stoffe enthalten sind, die Ansicht verwerfen, daß die biologische Ladung ausschließlich unter dem Einfluß des polarisierten Lösungsmittels auf die polare Diffusion steht.

Unter der Voraussetzung, daß die Moleküle eine polare Diffusion zeigen können, ist die Erklärung der biologisch negativen und positiven Stoffe folgende:

An der Grenze zwischen zwei Medien (Phasen) besteht regelmäßig eine elektrische Doppelschicht, ob sie nun dadurch verursacht wird, daß wir in jede Phase eine Elektrode tauchen (wie beim Fürthschen Versuch) oder durch verschiedene dielektrische Konstanten beider Medien, wie Keller diese Potentialunterschiede in den biologischen Systemen erklären will, oder durch irgendwelche chemische Vorgänge in den Zellen (Oxydation, Reduktion u. ä.). In dieser Zwischenschicht kann zwar eine nur kleine Potentialdifferenz auftreten, jedoch in Hinsicht auf die geringe Ausdehnung der Doppelschicht besteht auch in dieser eine große elektrische Feldstärke. Infolge der polaren Diffusion der gleichgerichteten Moleküle diffundieren diese schneller zur einen Elektrode, wo sie sich ansammeln und von da mittels Konzentrationsgefälle in einen Raum hinter dieser Elektrode diffundieren, wenn sie nicht durch irgendeine Kraft bei dieser Elektrode zurückgehalten werden, worauf wir aber noch zurückkommen werden.

Das Resultat ist also dasselbe, wie wenn sie eine wahre elektrische Ladung hätten.

Obwohl die Methoden zur Messung der biologischen Ladung durch manche Nebeneinflüsse, welche sehr schwer zu vermeiden sind, belastet sind (durch Elektroosmose, durch Komplexbildung der Ionen mit Nichtelektrolyten, welche z. B. bei Zuckern entstehen oder durch starke Oberflächenaktivität, welche die Ausbreitung solcher Stoffe auf der Oberfläche der Kapillaröffnungen verursachen kann, wie sie z. B. bei Fettsäuren festzustellen sind), herrscht dennoch in verschiedenen Abhandlungen von Fürth und seinen Mitarbeitern genügende Übereinstimmung darüber, welche Stoffe biologisch positiv und welche biologisch negativ sind. Die Richtigkeit dieser Einteilung wird auch dadurch bestätigt, daß die so bestimmte biologische Ladung mit der vorausgesetzten Ladung auf Gewebskathoden und -anoden übereinstimmt. Unter den biologisch positiven Stoffen werden in den verschiedenen Arbeiten folgende genannt: Choline, Aminosäuren, Säurefarbstoffe, dann die Mehrzahl der Salze folgender Elemente, respektiv Radikale: Chlor, Brom, Rhodan, Natrium, Lithium, dann der im Wasser absorbierte Sauerstoff, kolloider Kalk und Wasser.

Das Vorkommen von Wasser in dieser Gruppe stimmt mit der Tatsache überein, daß das polarisierte Wasser in Richtung zur Anode zu durchlässiger ist, also, daß die Mehrzahl der Stoffe biologisch negativ ist. Unter den biologisch negativen Stoffen sind folgende erwähnt: Fette, Fettsäuren, verschiedene Zuckerarten, Harnstoff, Harnsäure, Alkohol, Glykogen, Eiweißstoffe, Insulin, Glutathion, Kreatinin, weiter folgende Elemente: Kalium, Magnesium, Kalzium, Ammonium, dann Sulfate, Phosphate, alkalische Farbstoffe, Kohlensäure und fast alle schwachen Säuren. Wie ersichtlich ist dieser Verlauf von den Ionen bis zu den Kolloiden ziemlich verschiedenartig.

III. Durchgang der Moleküle durch die Elektroden der elektrischen Doppelschichten.

Betrachten wir nunmehr den Durchgang der elektrischen Moleküle, die eine negative biologische Ladung haben, deren Ursache ein permanenter elektrischer Dipol sei, durch die positive Schicht einer streng umgrenzten Doppelschicht (siehe Fig. 1).

Die Moleküle werden durch das elektrische Feld derart gleichgerichtet, daß sie der beschriebenen polaren Diffusion unterliegen.

Demgegenüber nimmt, wenn ein Teil der negativen Molekülladung durch die positive Schicht hindurchtritt (wie dies bei dem zweiten Molekül im Bilde ersichtlich ist), bei dem ver-

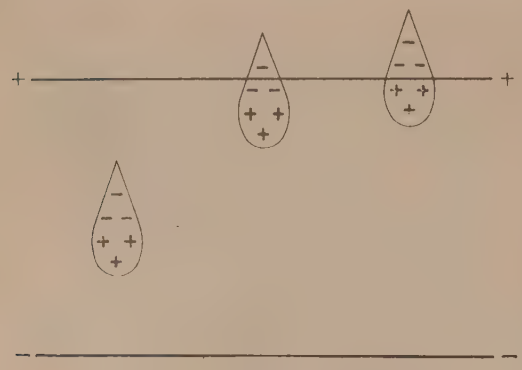


Fig. 1

bleibenden Teile zwischen den geladenen Schichten die positive Ladung überhand. Deswegen wird das Molekül durch das elektrische Feld in die eigentliche Doppelschicht und entgegen der Richtung der polaren Diffusion abgestoßen. Deshalb können Moleküle mit einem permanenten Dipol durch elektrische Schichten nur schwer durchtreten.

Bei Molekülen, die nur ein induziertes Moment haben, findet aber diese oben angeführte Abstoßung von den Schichten der elektrischen Doppelschicht nicht statt, denn bei diesen Molekülen verschwindet nach dem Durchgang eines Teiles durch die elektrische Schicht auch dessen elektrische Ladung, denn dieser Teil der Doppelschicht ist dann im feldfreien Raum außerhalb des elektrischen Feldes.

Deshalb kann die polare Diffusion in den scharf umgrenzten elektrischen Doppelschichten nur bei Molekülen ohne oder mit einem kleinen elektrischen permanenten Dipol beobachtet werden. Denn Moleküle mit großem elektrischem Dipol, das sind Moleküle mit sehr asymmetrischer Verteilung der Ladungen, gehen nicht durch die Schichten der elektrischen Doppelschicht, trotzdem im Innern der elektrischen Doppelschicht eine polare Diffusion wirkt. Es kann und höchstwahrscheinlich findet auch nur eine Anhäufung der Moleküle bei einer Elektrode statt. Demgegenüber haben wir beim Fürthschen Versuche keine scharf begrenzte Doppelschicht, denn in seiner Halbleiterelektrode findet ein stetiger Spannungsabfall statt. Damit ist es mir gelungen, die Kellersche Theorie von den biologisch positiven und negativen Stoffen und die Ergebnisse der Messungen einiger finnischer Biologen [Bärlund[6]) und Bärlund und Colander[7])] sowie auch von amerikanischen Forschern [Lewis[8])] zu verbinden; deren Arbeiten uns zeigen, daß je asymmetrischer die Ladungen in den Molekülen verteilt sind (was vor allem durch die Hydroxyl- und Amidgruppe bedingt ist), desto schwerer die Moleküle durch die Zellwände hindurchtreten können. Die Behauptung dieser Forscher, daß die Methylgruppe die Durchgangsfähigkeit vergrößert, stimmt sehr gut mit der höheren Polarisierbarkeit überein, welche diese Gruppe den Molekülen verleiht.

Daraus ist ersichtlich, daß es nötig ist, in der Biologie zwei Arten von elektrischen Doppelschichten zu unterscheiden: diffuse und scharf begrenzte; jedoch nur biologisch negative Stoffe ohne oder mit sehr kleinem elektrischem Dipol.

Bei der jetzigen Bezeichnung in der Biologie ist es nötig, diese scharf begrenzte Doppelschichten mit den Doppelschichten auf Lipoidmembranen zu identifizieren.

IV. Die polare Diffusion der Elektrolyte.

Die bisherigen Betrachtungen galten in erster Reihe den Nichtelektrolyten. Bei den Elektrolyten sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Für den nicht dissoziierten Teil gelten die bisherigen Betrachtungen. Im dissoziierten Teil ist es nötig, zuerst die einzelnen Ionen zu betrachten.

Wenn die Ionen neben ihrer elektrischen Ladung noch keinen permanenten elektrischen Dipol haben, so erhalten sie ihn durch Induktion im starken elektrischen Felde.

Wie wir schon oben erwähnten, bekommt dann die Elektronenhülle der Ionenkerne eine induzierte Asymmetrie. Das hat folgende zwei Wirkungen:

1. Da sich das Moment, sei es das permanente oder induzierte, sowohl im Anion als auch im Kation befindet und diese Momente in der Richtung des äußeren elektrischen Feldes orientiert sind, wird die mittlere Entfernung bei umgekehrt geladenen Ionen untereinander kleiner sein als ohne äußeres elektrisches Feld, und zwar deshalb, weil neben den Coulombschen Kräften zwischen umgekehrt geladenen Ionen noch die elektrischen Kräfte ihrer Dipole wirken. Diese

[6]) Bärlund, Acta bot. fenn. 5, 1 (1929).

[7]) Colander und Bärlund, Acta bot. fenn. 11, 1 (1933).

[8]) Das Original der Lewisschen Arbeit, welche in der Südamer. chem. Soc. 35, 1448 (1913) und 38, 762 (1916) erschien, konnte ich nicht auffinden, nur eine größere Abhandlung über seine Theorie in dem Artikel: „Permeability of the cell" von M. H. Jacob im Werke „General Cytology" herausgegeben unter der Redaktion von E. W. Cowdry in „The University of Chigagopress" im Jahre 1924.

Dipole sind durch das äußere elektrische Feld so orientiert, daß ihre gegenseitige Anziehungskraft viel stärker ist als ihre gegenseitige Abstoßung. Daraus folgt, daß im Inneren der elektrischen Doppelschichten die Dissoziation vermindert wird. Weil sich jedoch die anziehenden Kräfte der Dipole mit der dritten Potenz der Entfernung vermindern, ist dieser Einfluß auf die Dissoziation nur bei größeren Konzentrationen bemerkbar.

Die angeführte Veränderung sowohl der Dissoziation als auch der Elektronenhüllen ist wahrscheinlich eine der Ursachen der katalytischen Wirksamkeit von Oberflächenschichten.

2. Infolge der polaren Diffusion der einzelnen Ionen kann sich ihre Beweglichkeit merklich von der unterscheiden, welche bei der Messung in den schwachen elektrischen Feldern erhalten wird. Ja, man kann sogar annehmen, daß manchmal die Geschwindigkeit der Ionen infolge der polaren Diffusion die Geschwindigkeit auf Grund der Anziehungskraft der Ionenladung übersteigt.

Sind dann diese Geschwindigkeiten entgegengesetzter Richtung, kann es geschehen, daß sich, was auf den ersten Blick absurd erscheint, nämlich das Anion zur Kathode bewegt und das Kation zur Anode, oder auch entgegengesetzt geladene Ionen zu derselben Elektrode. Dieser entgegengesetzte Vorgang kann noch dadurch vergrößert werden, daß sich ganze nichtdissoziierte Moleküle infolge der polaren Diffusion zu einer Elektrode bewegen können.

In der Regel kann jedoch erwartet werden, daß es nicht zum Wechsel der Bewegungsrichtung kommt, sondern nur zur Vergrößerung der Verminderung der Geschwindigkeit, verglichen mit der Geschwindigkeit, die der reinen Ladung der Ionen entspricht.

Diese Theorie erklärt uns, warum physikalisch-chemische Erscheinungen in den elektrischen Doppelschichten grundsätzlich von jenen verschieden sind, die bei gewöhnlicher Elektrolyse, das heißt in schwachen elektrischen Feldern wahrzunehmen sind. Wir denken vornehmlich an lyotrope Reihen bei der Koagulation die Kolloide, weiter an den Einfluß der Ionen auf der Elektrokapillarkurve sowie auf elektrokinetische und elektroosmotische Erscheinungen. Diese Erscheinungen lassen sich nicht durch Auslösungspotentiale erklären, welche in der gewöhnlichen Elektrolyse eine so hervorragende Rolle spielen. Aber auch bei der gewöhnlichen Elektrolyse gibt es noch viele ungeklärte abnormale Erscheinungen, von denen manche durch polare Diffusion ihre Erklärung finden werden, denn dicht an der Elektrodenoberfläche ist fast immer eine elektrische Doppelschicht, in welcher wahrscheinlich die polare Diffusion eine hervorragende Rolle bei der Auflösung der Ionen spielt. Welchen Einfluß die polare Diffusion auf die Elektrokapillarkurve ausübt, können wir uns durch folgende Betrachtung erklären: Wenn α die Oberflächenspannung der Quecksilberelektrode bei der elektrischen Spannung V bedeutet (die Spannung von der dem Parabelgipfel entsprechenden Spannung gerechnet) und α_0 die Oberflächenspannung des Quecksilbers in diesem Maximum ist, so lautet die Gleichung der elektrokapillaren Kurve:

$$\alpha_0 - \alpha = \frac{1}{2} C V^2,$$

wobei C die Kapazität der Kathodenoberflächeneinheit bedeutet. Es ist dies die bekannte Formel von Helmholtz. Nach der Theorie des Plattenkondensators für diese Kapazität lautet die Formel:

$$C = \frac{\varepsilon}{4 \pi d},$$

wo ε die Dielektrizitätskonstante im Inneren der elektrischen Doppelschicht ist und d ihre Stärke. Bei Elektroden im Inneren des Elektrolyten haben wir keine scharf begrenzte Doppelschicht, sondern nur eine gewisse Ionenatmosphäre, wobei d dann eine Art mittlerer Entfernung dieser Atmosphäre von der Quecksilberoberfläche bedeutet. In dem Falle, daß wir nur die thermische Bewegung der Ionen und die elektrostatische Anziehungskraft der Elektrode in Betracht ziehen, darf diese Entfernung nicht von der Art der Ionen abhängig sein. Anders ist es bei den Ionen mit polarer Diffusion. Hier können wir folgende Regel aufstellen: Wenn die Ionen von der Elektrode mit dem stärker diffundierenden Ende zum Elektrolyten hin gerichtet sind, haben sie die Tendenz, sich von der Elektrode zu entfernen, infolgedessen vergrößert sich d und dadurch vermindert sich die Kapazität C. Darum wird bei den Anionen mit positivem diffundierendem Pol die Kapazität C vermindert, mit negativem diffundierendem Pol dann vergrößert. Bei den Kationen wird es gerade umgekehrt sein. Bei den Kationen mit positivem diffundierenden Pol wird sie schließlich vermindert. Es ist klar, daß wir hier keine quantitativen Beziehungen erwarten können, weil in der betrachteten Doppelschicht infolge der starken Ionenansammlung auch eine Änderung der Dielektriziätskonstante eintreten muß.

Nach den Versuchen von Gouy vermindert sich die polare Diffusion zur Kathode, also die

des negativen Poles des Dipols nach folgender Reihe:

$$J' > CNS' > Br' > NO_3' > Cl' > SO_4'', \quad H_2PO_4', \; CO_3''.$$

Bei den Kationen ist dagegen eine Abhängigkeit von der Natur der Ionen kaum zu erkennen[9]).

Zusammenfassung.

Für die Erklärung gewisser Ausnahmen in der Wanderung von Kolloiden und unregelmäßig gebauten Molekülen in elektrischen Feldern — vor allem in Hinblick auf Anfärbversuche biologischer Objekte — wird der Begriff der polaren Diffusion eingeführt. Hiernach werden unsymmetrische Moleküle durch ihr permanentes oder induziertes Moment im Felde ausgerichtet und können nun infolge ihres nach verschiedenen Richtungen verschieden großen Reibungswiderstandes auf Grund der Brownschen Bewegung eine selbständige Fortbewegung ausführen, die in geeigneten Fällen die kataphoretische übertreffen kann. Auf Grund dieser Vorstellungen werden eine Reihe von Besonderheiten, vor allem biologischer Natur, gedeutet, und schließlich eine Erweiterung dieser Vorstellungen auch auf einfache Elektrolyte gegeben.

[9]) Dieser Unterschied zwischen Kationen und Anionen läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß die Anionen in der äußeren Schale mehr Elektronen haben als die Kationen, so daß hier ein elektrischer Dipol leichter induziert werden kann.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Wien.

Neue Versuche zur Bestätigung der chemischen Vorgänge bei der Verkleisterung der Stärke.

Von W. W. Lepeschkin (Wien). (Eingegangen am 20. Juli 1942)

1. In einer französischen Arbeit, die in einer schwer zugänglichen Zeitschrift publiziert wurde und infolgedessen den meisten Forschern, die Polysaccharide untersuchen, unbekannt geblieben ist[1]), hat der Verfasser klargelegt, daß die Verkleisterung der Stärke aus zwei Prozessen zusammengesetzt ist: aus einer chemischen Reaktion zwischen Wasser und Stärkepolysacchariden, die zur Bildung des Amylopektins und der Amylose führt, und aus einer Quellung des Amylopektins und Auflösung der Amylose in Wasser. Die Tatsachen, die den gemachten Schluß beweisen, sind die folgenden:

a) Die physikalischen Eigenschaften der lufttrockenen Stärke können durch Erhitzen so geändert werden, daß sie in kaltem Wasser so stark wie in heißem Wasser aufquillt.

b) Diese Änderung tritt nur dann ein, wenn die Stärkekörner Imbibitionswasser enthalten (ungefähr 15 Proz.). Wird dieses durch ein Austrocknen der Stärkekörner bei 150° C entfernt, so kann das Erhitzen derselben diese Änderung nicht hervorrufen.

c) Stärkekörner können in der gesättigten Lösung von Kaliumkarbonat gekocht werden, ohne zu verquellen. Werden sie aber nach der Abkühlung mit kaltem Wasser behandelt, so verquellen sie und bilden Kleister.

d) Werden die Stärkekörner in Wasser in Stücke geschnitten, so löst sich ihr mittlerer Teil, der mit Wasser in Berührung kommt, nicht in demselben (auch durch J angezeigt), trotzdem die Amylose, die nach der obenerwähnten Veränderung der Stärkeeigenschaften diesen mittleren Teil bildet, in Wasser leicht löslich ist.

e) Es gibt keine Verkleisterungstemperatur. Stärkekörner können bei verschiedenen Temperaturen gleich stark, aber ungleich schnell aufquellen. Der Temperaturkoeffizient der Verkleisterung ist gleich $Q_{10} = 110$ bis $105 \cdot 10^4$. Die Erklärung dieses hohen Temperaturkoeffizienten ist früher gegeben worden[2]).

f) Daß die Verkleisterung der Stärke kein rein kolloidchemischer Vorgang ist, wird auch dadurch bewiesen, daß sie durch Zitronensäure beschleunigt, durch Schwefelsäure aber verlangsamt wird, was nur durch die Entstehung der entsprechenden Verbindungen der Säuren mit Stärkepolysacchariden erklärt werden kann.

h) Das Gewicht der trockenen Stärke nimmt nach der Verkleisterung zu[3]).

2. In der oben zitierten Arbeit wurden die Stärkekörner in Wasser geschnitten, um zu beweisen, daß Amylose im Stärkekorn nicht preformiert ist. Zu demselben Zwecke können die

[1]) W. W. Lepeschkin, Bull. Soc. bot. Genève **13**, 40 (1921).

[2]) W. W. Lepeschkin, Kolloid-Z. **32**, 42 (1922).

[3]) W. W. Lepeschkin, Kolloid-Z. **70**, 312 (1935).

Stärkekörner auch zwischen Spiegelgläsern in Wasser zerdrückt werden. J zeigt, daß nur die Reste der Stärkekörner und nicht das umgebende Wasser blau gefärbt werden.

3. Früher wurden die Stärkekörner auf einem Deckgläschen in einer dünnen Schicht ausgebreitet und das Gläschen in die Flamme des Bunsenschen Brenners eine Sekunde lang gehalten (vgl. loc. cit. 1935), wonach die Stärke die Eigenschaft erwarb, in kaltem Wasser Kleister zu bilden. Die schwierige Prozedur kann durch die folgende ersetzt werden.

In zwei Gläschen, die mit geschliffenen Stöpseln versehen sind, werden je 0,2 g Kartoffelstärke gebracht. Eines der Gläschen wird bei 110° C erhitzt und die in ihm befindliche Stärke bis zu einem konstanten Gewicht ausgetrocknet, und sofort wird das Gläschen mit dem Stöpsel verschlossen. Danach werden je 3 ccm Olivenöl in die Gläschen gebracht und möglichst schnell mit der in ihnen befindlichen Stärke sorgfältig gemischt. Beide Gläschen werden alsdann ins Paraffinbad getaucht und während einer halben Stunde bei 152—155° C erhitzt. Nach der Abkühlung und Absetzung der Stärkekörner wird das Olivenöl weggegossen und der Stärkeniederschlag mit Xylol und dann mit Alkohol gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Stärke, die in Olivenöl ohne die vorhergehende Austrocknung erhitzt war, zeigt, in kaltes Wasser gebracht, eine Verquellung ihrer Körner. Besonders charakteristisch ist die Bildung von scharf umrissenen Höhlen in der Mitte des Korns, die mit einer Amyloselösung gefüllt sind, während das Amylodextrin die gequollenen Wände der Höhlen bildet. Dagegen zeigt die Stärke, die vor dem Erhitzen in Olivenöl ausgetrocknet war, keine Spur der Verquellung ihrer Körner im kalten Wasser. Somit ist die Notwendigkeit von Wasser für die chemische Reaktion, die eine Amylose- und Amylopektinbildung verursacht, bewiesen.

4. Wird die Stärke ohne ein vorheriges Austrocknen in Olivenöl 10 Minuten bei 110° C erhitzt, so zeigt sie nach der Entfernung des Öls, in kaltem Wasser, nur die Verquellung einzelner Körner, deren Zahl sich nach dem Erhitzen bei 125° C bedeutend erhöht. Alle Körner verquellen aber in kaltem Wasser erst nach dem Erhitzen bei 155° C während einer halben Stunde. Diese Verlangsamung der Amylose- und Amylopektinbildung im Vergleich mit der Verkleisterung in einem Wasserüberschuß ist auch begreiflich, weil in diesem Falle das Massenwirkungsgesetz eine große Rolle spielt. In der oben zitierten französischen Arbeit wurde gezeigt, daß die Bildung des Amylopektins und der Amylose auch durch Substanzen verlangsamt wird, die das Wasser, in welchem die Stärkekörner erhitzt werden, gewissermaßen in Beschlag nehmen. Sogar wird die Verkleisterung in einer Agargallerte verlangsamt. Eine Verlangsamung der Verkleisterung durch Salze und Alkohol folgt auch aus den Versuchen von van der Hoeve, Bungenberg de Jong und Kruyt[4]).

5. Den eben genannten Autoren scheint die Erklärung der von ihnen gefundenen Beschleunigung der Verkleisterung durch Elektrolyte (bei ihren größeren Konzentrationen) im Lichte der oben geschilderten chemischen Reaktion zwischen Stärkepolysacchariden und Wasser bei der Verkleisterung nicht möglich zu sein. Sie vergessen aber, daß Elektrolyte auch andere Reaktionen, an welchen Wasser beteiligt ist, in ähnlicher Weise beschleunigen, so z. B. die Hydrolyse von Rohrzucker mit Säuren oder die Denaturierung des Albumins bei der Erwärmung mit Wasser. Spohr[5]) findet, daß die Zuckerinversion durch Salze in verschiedenem Grade, und zwar je nach ihren lyotropischen Eigenschaften, beschleunigt wird. Die Anionenreihe mit der steigenden Beschleunigung ist: $SO_4 < Cl < Br < SCN$. Auch fand der Verfasser, daß die Denaturierung des Albumins, die eine chemische Reaktion zwischen demselben und Wasser ist[6]), durch Salze in derselben Anionenreihe beschleunigt wird: $SO_4 < Cl < SCN$[7]). Es ist also nicht verwunderlich, daß auch van der Hoeve, Bungenberg de Jong und Kruyt finden, daß die Verkleisterung der Stärke in derselben Anionenreihe beschleunigt wird: $SO_4 < Cl < J < SCN$. Was nun die Ursache solcher beschleunigenden Wirkung der Salze anbelangt, so scheint sie in der Eigenschaft verschiedener Salze, die Dielektrizitätskonstante des Wassers verschieden zu verändern, zu liegen. Wenigstens hängt die lyotrope Salzwirkung von dieser Eigenschaft ab[8]).

6. Daß Elektrolyte gerade die Reaktion zwischen den Polysacchariden der Stärkekörner und Wasser beschleunigen, folgt aus der Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient der Verkleiste-

[4]) J. A. van der Hoeve, H. G. Bungenberg de Jong und Kruyt, Kolloid-Beih. **39**, 113, 114, 124 (1934).

[5]) Spohr, Z. physik. Chem. **2**, 194 (1888); J. prakt. Chem. **33**, 265 (1886).

[6]) Bewiesen durch H. Chick und C. J. Martin, J. of Physiol. **45**, 61, 261 (1912—1913).

[7]) W. W. Lepeschkin, Biochem. J. **16**, 678 (1922); Kolloid-Z. **31**, 344 (1922).

[8]) Cohn, Erg. Physiol. **33**, 781 (1931).

rung dabei fast unverändert bleibt, obwohl die Geschwindigkeit derselben sehr stark zunimmt. Ich möchte hier einen Versuch anführen, den ich mit Kaliumrhodanid gemacht habe, das nach van der Hoeve, Bungenberg de Jong und Kruyt die Verkleisterung besonders stark beschleunigt.

In zwei Reagenzgläschen (mit Korken) wurden je 10 ccm einer 2-mol-Lösung von Kaliumrhodanid gegossen und die Reagenzglächen wurden ins Wasser der zwei Bäder getaucht. In einem Bad war konstante Temperatur 23,2° C und in dem anderen 19,8° C. Nachdem die Flüssigkeiten in den Reagenzgläschen die Temperatur der Wasserbäder aufnahmen, wurde je $^1/_2$ g Kartoffelstärke in sie gebracht, und die Flüssigkeiten wurden geschüttelt. Das Schütteln derselben wiederholte sich jede halbe Minute, und die Zeit wurde notiert, die nötig war, um die Verkleisterung so weit zu bringen, daß die Stärke sich in der Zwischenzeit (d. h. während einer halben Minute) gar nicht mehr absetzte. Auch wurde die Zeit notiert, während welcher die Flüssigkeit sich in eine Gallerte verwandelte und nicht mehr floß. Die Resultate waren die folgenden:

Temperatur 23,2° C:

Keine Absetzung in 7 Min., Gallerte in 23 Min.

Temperatur 19,8° C:

Keine Absetzung in 35 Min., Gallerte in 130 Min.

Der Temperaturkoeffizient ist also gleich $Q_{10} = 113$ und $Q_{10} = 159$. Ein ungefähr gleicher Temperaturkoeffizient wurde auch ohne Zugabe von Kaliumrhodanid beobachtet.

7. Wie in meinen oben zitierten Arbeiten darauf hingewiesen wurde, kann die Reaktion zwischen Wasser und Stärkepolysacchariden nicht eine Hydrolyse sein, weil sie durch Säuren nicht proportional ihrem Gehalt der Wasserstoffionen beschleunigt wird, so daß angenommen wurde, daß Wassermoleküle einfach addiert werden, ohne einen danach folgenden Zerfall der Moleküle. Diese Annahme hat eine Bestätigung in der Molekulargewichtsänderung bei der Erhitzung der wasserhaltigen Kartoffelstärke in Olivenöl-Kolphonium-Gemisch, die nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen ermittelt wurde[9]). Die Erhitzung bei 53 und 83° C ruft einen Zerfall der Moleküle der Stärkepolysaccharide hervor, während die Erhitzung bei 115° C, die schon vom Beginn der Verwandlung der Polysaccharide in Amylose und Amylopektin begleitet wird, eine Polymerisation der Moleküle hervorruft.

8. Schon aus den Versuchen von van der Hoeve, Bungenberg de Jong und Kruyt folgt, daß die Verkleisterung der Stärke von einer Wärmeaufnahme begleitet wird und also einen negativen thermischen Effekt hat (loc. cit., S. 112). In letzter Zeit beobachteten auch Küntzel und Doehner[10]), daß bei der Stärkeverkleisterung eine Temperaturabnahme stattfindet und betrachten sie als eine Schmelzwärme der Stärkepolysaccharide. In meiner oben zitierten Arbeit habe ich sorgfältig mikroskopische Veränderungen der Stärkekörner bei der Verkleisterung verfolgt und fand, daß im Korninneren, wo wasserunlösliche Polysaccharide sich befinden, die bei der Verkleisterung in Amylose verwandelt werden, die Kristallite sich vor der Auflösung in Tröpfchen verwandeln. Diese Tröpfchen habe ich photographisch aufgenommen (vgl. die der französischen Arbeit beigelegte Tabelle). Ob aber der negative thermische Effekt bei der Verkleisterung eine Schmelzungswärme ist oder ob die chemische Reaktion zwischen Wasser und Stärkepolysacchariden endothermisch verläuft, bleibt meines Erachtens noch dahingestellt.

9. Zur Technik der Ausführung der Verkleisterungsversuche soll bemerkt werden, daß sie bei den zitierten Autoren noch immer ohne Berücksichtigung der Zeit ausgeführt werden, während welcher die Stärke in Wasser erhitzt wird, so daß ihre Resultate nicht genau sind.

Zusammenfassung.

Die Verkleisterung der Stärke besteht aus einer chemischen Reaktion zwischen Stärkepolysacchariden und Wasser und einer Verquellung der Reaktionsprodukte Amylopektin und Amylose in Wasser. Wie das Zerdrücken der unveränderten Stärkekörner in Wasser zeigt, ist der innere Körnerteil in Wasser unlöslich; er wird aber löslich nach der erwähnten Reaktion. Stärke erlangt nach dem Erhitzen in Öl die Eigenschaft, in kaltem Wasser zu verquellen, wenn sie Imbibitionswasser enthält; trockene Stärke erlangt aber diese Eigenschaft nicht. Salze beschleunigen die chemische Reaktion zwischen Stärke und Wasser nach der lyotropen Anionenreihe, wie sich auch Zuckerinversion und Denaturierung des Albumins beschleunigen (CNS, J, Br, Cl, SO_4), wobei der hohe Temperaturkoeffizient der Kleisterbildung fast unverändert bleibt.

[9]) Vgl. W. W. Lepeschkin, Biochem. Z. 309, 254 (1941). Die Arbeit über die Veränderung des Molekulargewichts der Stärkepolysaccharide bei der Erhitzung ist jetzt im Druck in Biochem. Z.

[10]) A. Küntzel und K. Doehner, Kolloid-Z. 86, 124, 130, 254, 258 (1939).

Aus dem Pflanzenphysiologischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich (Schweiz).

Beobachtung von Koagulationserscheinungen in der Strömungsdoppelbrechungstrommel von Signer.

Von A. Frey-Wyssling und E. Weber (Zürich, Schweiz).

(Eingegangen am 6. Juni 1942)

Die Strömungsdoppelbrechung einer anisotropen Flüssigkeit im Spalt zwischen einem feststehenden Hohlzylinder und einem achsenparallel eingefügten rotierenden Innenzylinder ist bei gegebener Temperatur und bestimmtem Gradienten (Geschwindigkeitsabfall im Spalt zwischen Rotoroberfläche und Hohlzylinderfläche) durch zwei Größen charakterisiert: 1. Durch den Auslöschungswinkel der geströmten Flüssigkeit. Da sich anisodiametrische Teilchen im Strömungsfelde leichter richten lassen als kugelige Teilchen, gibt die Auslöschung Auskunft über das Längen-Breitenverhältnis der bewegten Teilchen. 2. Durch die Stärke der Doppelbrechung. Diese ist abhängig von der Anisotropie der suspendierten Teilchen und vom Ausrichtungsgrade, der bei der Strömung erzielt wird.

Nach der von Signer[1]) entwickelten Meßmethode werden Auslöschungswinkel und Doppelbrechung in einem Arbeitsgange ermittelt. Er bedient sich des Kompensators von Sénarmont[2]). Das Verfahren besteht darin, daß man ein für Na-Licht geeichtes $^1/_4$-Undulationsplättchen in den Strahlengang zwischen den gekreuzten Nicols einschaltet. Stellt man die Auslöschungsrichtung des doppelbrechenden Spaltes der Strömungsapparatur in die 45°-Stellung bezogen auf die Schwingungsrichtung des Polarisators, so kann man die beobachtete Aufhellung des Gesichtsfeldes durch Drehung des Analysatornikols wegkompensieren, und der Drehwinkel des Analysators ist ein direktes Maß für die vorhandene Doppelbrechung. Durch Einschaltung eines Halbschattenkeiles nach Macé de Lépinay kann die Genauigkeit der Kompensationsstellung beliebig gesteigert werden. Wenn die Auslöschungsrichtung aus der geforderten 45°-Stellung herausgedreht wird, kann die beobachtete Helligkeit ebenfalls wegkompensiert werden. Aber der gefundene Drehwinkel α ist dann nicht mehr proportional der Doppelbrechung; jene einfache Beziehung gilt nur, wenn das Objekt genau unter 45° eingestellt wird. Der Kompensationswinkel α wird um so kleiner, je weiter man das Objekt aus der 45°-Stellung herausdreht. Trägt man die Drehwinkel α in Funktion der Objektstellung auf, erhält man eine Sinuskurve, die die x-Achse schneidet, wenn man den Tisch des Polarisationsmikroskopes um 45° gedreht hat. Hat man die Normalenrichtung des Spaltes vom Strömungsapparat auf der Gradierung des Drehtisches festgelegt, so läßt jener Schnittpunkt die Auslöschungsrichtung der doppelbrechenden Flüssigkeit direkt ablesen. Da die Sinuskurve im Schnittpunkt eine Wendetangente besitzt, kann man sie in jenem Gebiete in erster Näherung als Gerade auffassen. Signer verfährt daher bei der wichtigen Bestimmung der Auslöschungsrichtung so, daß er in einer Anzahl Tischstellungen, die 5 bis 15° in positivem und negativem Drehungssinn von der ungefähr bekannten Auslöschungsstellung abweichen, die Kompensationswinkel α graphisch in Funktion der Winkelablesung β' am Drehtisch aufträgt und die erhaltenen Punkte durch eine Gerade miteinander verbindet.

Auf diese Weise läßt sich der Auslöschungswinkel sehr genau bestimmen. Da die Apparatur in der Regel selbst eine Doppelbrechung besitzt, muß die Kompensation bei jeder Messung auch bei ruhendem Rotor vorgenommen werden, worauf der Kompensationswinkel der Apparatendoppelbrechung vom entsprechenden Winkel α der Gesamtdoppelbrechung (Strömungsdoppelbrechung + Apparatendoppelbrechung) abgezogen werden muß. Bei dieser Apparatenkorrektur muß beachtet werden, daß sie den theoretischen Anforderungen nur entspricht, solange der Drehwinkel α unter $22^1/_2{}^0$ bleibt, was Gangunterschieden des durch die Strömungsapparatur geschickten Lichtes von weniger als $^1/_8\ \lambda$ entspricht[3]).

In Fig. 1 ist eine theoretische Kurve des Kompensationswinkels α in Funktion der Gradablesung am Drehtisch des Polarisationsmikroskopes dargestellt. Die Zahlen 1—6 geben die Punkte an, die vermessen werden müssen, um den Auslöschungswinkel graphisch zu ermitteln. Auf der Abszisse sind die Winkel β' aufgetragen, die am

[1]) Signer und Groß, Z. physik. Chem., Abt. A **165**, 161 (1933).

[2]) Ambronn und Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926).

[3]) Frey-Wyssling und Weber, Helv. chim. Acta **24**, 278 (1941).

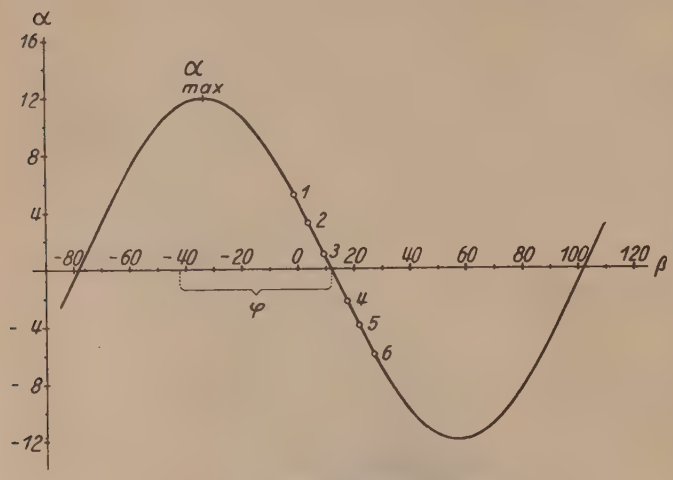


Fig. 1. Theoretische Kompensationskurve:
α Kompensationswinkel, abgelesen am Analysatornicol,
β' Stellung des Drehtisches,
$\alpha = 0$ Ermittlung des Auslöschungswinkels φ,
α_{max} Ermittlung der Doppelbrechung.

Drehtisch abgelesen werden[4]). Da bei Nullstellung des Tisches die Spaltnormale des von uns verwendeten Strömungsapparates mit der Schwingungsebene des Analysatornikols, die bei gekreuzten Nicols die Auslöschungsrichtung angibt (Kompensatorwinkel $\alpha = 0$), einen Winkel von 42° einschließt[5]), beträgt der gesuchte Auslöschungswinkel

$$\varphi = \beta' + 42^0.$$

Für annähernd isodiametrische Teilchen, die schwer zu richten sind, da die Brown sche Bewegung die angestrebte Ordnung fortwährend stört, weist φ Werte von wenig über 45° auf; für langgestreckte Teilchen strebt φ dagegen unter der Einwirkung hoher Gradienten dem Werte 90° zu. Die Ablesung des Auslöschungswinkels φ hat bei Rechtsdrehung des Rotors der Strömungsapparatur im absteigenden Ast der Sinuskurve zu erfolgen. Es läßt sich dann an Hand des Auslöschungswinkels feststellen, ob die doppelbrechenden Teilchen optisch positiv oder optisch negativ sind. Bei optisch negativer Strömungsdoppelbrechung wird die Sinuskurve um 90° nach rechts verschoben, so daß im absteigenden Ast der Kompensationskurve Auslöschungswinkel φ zwischen 135 und 180° auftreten.

Die Amplitude der Sinuskurve (Fig. 1) ist ein direktes Maß für die Stärke der Doppelbrechung, da zwischen dem maximalen Kompensationswinkel α_{max} und der Doppelbrechung die einfache Beziehung

$$\Delta n = \frac{\lambda}{d} \cdot \frac{\alpha_{max}}{180}$$

besteht, wobei λ die Wellenlänge der verwendeten Lichtart und d die Dicke der geströmten Flüssigkeitsschicht, im vorliegenden Falle also die Höhe der Strömungstrommel bedeuten. Wenn während der Strömung der Geschwindigkeitsgradient und die Temperatur der Flüssigkeit konstant bleiben, muß die Amplitude im negativen und im positiven Gebiete gleich groß ausfallen. Ferner muß sie reproduzierbar sein, wenn man die Sinuskurve einmal von 0 bis 180° der Tischstellung und dann wieder zurück von 180 bis 0° durchmißt. Diese Forderung ist freilich in den seltensten Fällen ideal erfüllt, da trotz des von Kühlwasser durchströmten Mantels der Strömungsapparatur die Temperatur im sehr engen Strömungsspalt bei großen Umdrehungszahlen schwer genau konstant zu halten ist. Kleine Abweichungen treten daher immer auf, wenn man die gleiche Kurve wiederholt mißt; sie bleiben jedoch innerhalb gewisser Grenzen.

Bei der Untersuchung von Suspensionskolloiden stießen wir jedoch wiederholt auf einen systematischen Gang der Kompensationskurven, der eine fortschreitende Steigerung der Strömungsdoppelbrechung und eine Veränderung des Auslöschungswinkels verriet. Ein solches Beispiel ist in Fig. 2 dargestellt.

Eine 1proz. Karnaubawachslösung in CCl_4 wurde bei einem Gradienten G[6]) = 1300 bei 25° C geströmt und im Bereiche von $\alpha = -10^0$ bis $+ 110^0$, der zwei Amplituden und einen Schnittpunkt der Kompensationskurve umfaßt, dreimal

[4]) Mit β bezeichnet man den Auslöschungswinkel bezogen auf die Schwingungsrichtung des Analysators. Falls die Apparatenspaltnormale bei Nullstellung des Drehtisches mit der Analysatorrichtung 45° einschließen würde, wäre die Ablesung am Nonius des Drehtisches direkt gleich β. Da diese Voraussetzung nicht zutrifft wird der abgelesene Winkel als β' bezeichnet.

[5]) E. Weber, Ber. Schweiz. bot. Ges. **52**, 111 (1942). Dissertation Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1942).

[6]) Der Gradient G ist gegeben durch die Beziehung $G = (2\pi \cdot u \cdot r_i)/(r_a - r_i)$, wobei r_i den Radius des Innenzylinders, r_a den Radius des Außenzylinders der Strömungstrommel und u die Umdrehungszahl des Rotors je Sekunde bedeuten.

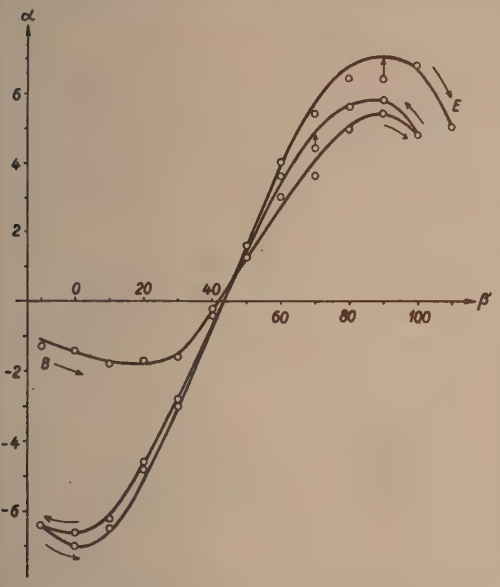


Fig. 2. Kompensationskurve einer 1 proz. Karnaubawachslösung in CCl_4, geströmt mit einem Gradienten von 1300 bei 25° C. B = Beginn, E = Ende der Messung.

hintereinander durchgemessen. Dabei zeigt sich, daß α_{max} beständig zunimmt. Die Amplitude der Sinuskurve weist in den sechs aufeinanderfolgenden Messungen folgenden Gang auf:

	α_{max}		β'	φ
1.	1,9°	1.	41°	+ 42° + 90° = 173°
2.	5,2°			
3.	5,7°	2.	42,5°	+ 42° + 90° = 174,5°
4.	6,7°			
5.	6,7°	3.	42,5°	+ 42° + 90° = 174,5°
6.	7,0°			

Auch der Auslöschungswinkel zeigt einen kleinen Gang. Da hier β' im aufsteigenden Aste der Sinuskurve gemessen wird, statt im absteigenden, muß neben der angegebenen Umrechnung durch Vermehrung um 42° eine halbe Sinusperiode zugezählt werden, d. h. für unsere Kurven 90°. Der Auslöschungswinkel liegt somit in der Nähe von 180°. In der Wachslösung müssen somit längliche Teilchen vorliegen, die leicht gerichtet werden können.

Um den Gang der Doppelbrechung zu deuten, der im Anwachsen von α_{max} zum Ausdruck kommt, muß man annehmen, daß die Anisotropie der suspendierten Wachsteilchen während der Strömung zunimmt. Das Gleichgewicht zwischen der Richtungstendenz und der desorientierenden Wirkung der Brown schen Bewegung stellt sich in der Strömungstrommel sofort ein, so daß man für den Doppelbrechungsanstieg nicht eine zunehmende Orientierung verantwortlich machen kann, zumal die verwendete Lösung sehr niedrig viskos war. Man muß daher annehmen, daß die kolloiden Wachsteilchen während der Strömung wachsen auf Kosten von gelösten Einzelmolekülen oder kleineren Molekülgruppen, die wenig gerichtet werden und daher kaum etwas zur Stärke der Strömungsdoppelbrechung beitragen. Durch ihre Einfügung ins Molekülgitter der kolloiden Teilchen kommt dagegen ihre Anisotropie durch optimale Ausrichtung als zusätzliche Doppelbrechung zur Geltung. Diese Deutung wird durch das Verhalten der verwendeten Karnaubawachslösung gestützt. Die Lösung wurde durch Auflösung des Wachses bei 50° gewonnen. Bei der Versuchstemperatur von 25° ist eine 1 proz. Karnaubawachslösung jedoch bereits leicht übersättigt, denn nach einigen Tagen trübt sie sich. Offenbar setzt nun in der Strömungstrommel die Kristallkeimbildung viel rascher ein als in einer ruhigstehenden Lösung[7]). Man muß dies so auffassen, daß zufolge des großen Geschwindigkeitsgefälles im Strömungsspalt die Zahl der Zusammenstöße der Molekülschwärme in der Zeiteinheit vergrößert wird.

Trotz des Wachstums der Wachsteilchen scheint sich ihr Längen-Breitenverhältnis nur unwesentlich zu verändern, da der Auslöschungswinkel nur ganz wenig zunimmt. Der kleine Anstieg von 1,5° würde auf eine bescheidene Teilchenverlängerung hindeuten. Bei fortgesetzter Strömung wird die Lösung so trübe, daß die Messungen zufolge Lichtzerstreuung im Spalt nicht mehr durchgeführt werden können.

Als zweites Beispiel soll das Verhalten einer Kongorotlösung geschildert werden. Die Lösung enthielt 0,25 Promille käufliches Kongorot (salzhaltig) und war mit etwas Ammoniak alkalinisiert. Sie wurde bei 20° mit einem Gradienten von 10400 geströmt. Wie Fig. 3 zeigt, machte sich ein gewaltiger Gang der Strömungsdoppelbrechung geltend. Bei A begannen die Messungen. Sie wurden über ein Intervall der Tischeinstellung von — 35° bis + 130° durchgeführt, so daß in jedem Intervall zwei Amplituden und zwei Schnittpunkte zur Messung gelangten. Bis zum Ende E der Meßreihe gelang es, $3^1/_2$ Intervalle durchzumessen, so daß 7 Werte für die Stärke der Doppelbrechung und ebensoviele Werte für den Auslöschungswinkel erhalten wurden:

[7]) Thixotrope Suspensionen von Myrizylpalmitat aus Bienenwachs erstarren durch Schwarmbildung ebenfalls viel rascher, wenn sie leicht bewegt werden; sogenannte Rheopexie [Sato und Tamamushi, Bull. chem. Soc. Japan 17, 38 (1942)].

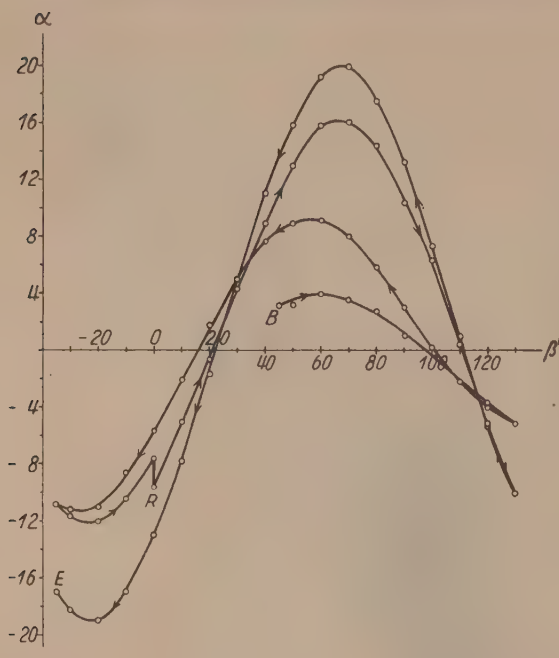


Fig. 3. Kompensationskurve einer 0,25promill. Kongorotlösung, geströmt mit einem Gradienten von 10400 bei 20° C. B = Beginn, E = Ende der Messung, R = Ruhe während $^1/_2$ Stunde.

	α_{max}		β'		φ
1.	4,0°	1.	99°	+ 42°	= 141°
2.	9,0°	2.	100°	+ 42°	= 142°
3.	11,2°	3.	16°	+ 42° + 90°	= 148°
4.	12,1°	4.	21°	+ 42° + 90°	= 153°
5.	16,2°	5.	111°	+ 42°	= 153°
6.	20,0°	6.	111,5°	+ 42°	= 153,5°
7.	19,0°	7.	22°	+ 42° + 90°	= 154°

Wie die Tabelle zeigt, steigt die Stärke der Doppelbrechung im Laufe der Meßserie, die etwa drei Stunden dauerte, auf den fünffachen Wert an. Der Auslöschungswinkel φ besitzt ebenfalls einen starken Gang, indem er von 141 bis 154° wächst. Da er über 135° liegt, verhalten sich die Kongorotteilchen im Strömungsfelde gegenüber Na-Licht optisch negativ (weil die Messungen zum Teil im aufsteigenden Aste der Sinuskurve erfolgen, muß in jenen Fällen zur Ermittlung des Winkels φ 90° hinzugezählt werden, siehe Tabelle), und weil er relativ wenig über 135° liegt, kann keine ausgesprochene Stäbchenform der Teilchen vorliegen.

Am Ende *E* der Messung war die Lösung grünlich trübe. Es muß also auch hier während der Strömung ein starkes Wachstum der Teilchen stattgefunden haben. Nachdem das Wachstum eingesetzt hat, geht es auch bei ruhendem Rotor weiter, wie aus der Stelle *R* der Kurve (Fig. 3) hervorgeht, wo die Messungen $^1/_2$ Stunde unterbrochen worden sind, während welcher Zeit der Kompensationswinkel α um 2° zugenommen hat. Da nicht nur die Stärke der Doppelbrechung, sondern auch der Auslöschungswinkel zugenommen haben, muß sich mit der Dicke der kolloiden Teilchen zugleich auch das Längen-Breitenverhältnis vergrößert haben. Dieses Verhalten spricht wiederum gegen eine Stäbchenform der untersuchten Kongorotteilchen. Beim Wachstum von Stäbchen müßte man erwarten, daß entweder vornehmlich das Längen-Breiten-Verhältnis (Fig. 4 c, d, e) oder vornehmlich die Dicke zunehmen (siehe Fig. 4), aber nicht beide Werte zugleich. Hingegen werden die gemachten Beobachtungen verständlich, wenn man plättchenförmige Teilchen annimmt.

Den Dipolcharakter der Kongorot-Bandmoleküle von ca. 25 Å Länge[8]) kann man durch das Schema von Fig. 4b darstellen. Es scheint nun wahrscheinlicher, daß sich solche Moleküle

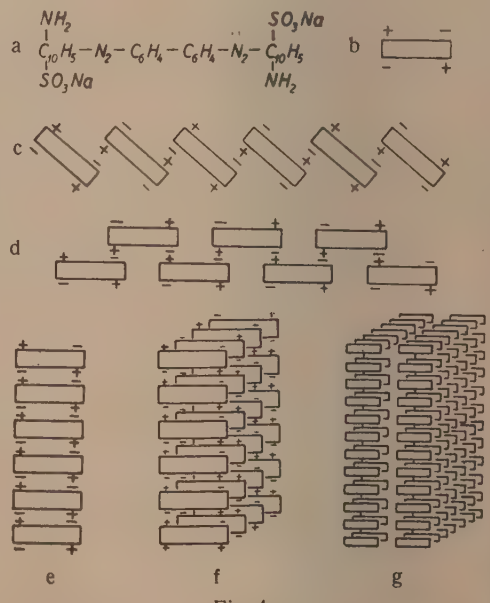


Fig. 4:
a) Kongorot,
b) Dipolschema,
c)—e) stäbchen- oder bandförmige Schwarmbildung der Dipole. e) ist der wahrscheinlichste Typus der Zusammenlagerung, da sich die gegensätzlichen Ladungen so am meisten nähern.
f) schichtenförmige Schwarmbildung durch Zusammenlagerung von mehreren Bändern vom Typus e),
g) Schichtpaket.

[8]) E. Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredelung (Berlin 1937), 335.

zu flächenförmigen als zu stäbchenförmigen Teilchen zusammenlagern (Fig. 4f). Bei dem beobachteten Teilchenwachstum handelt es sich allerdings nicht um die Anlagerung von molekular gelösten Kongorotmolekülen, sondern um die Sammelkristallisation bereits vorhandener Molekülaggregate[9]). Aber die Kristallisationskräfte werden im Prinzipe die gleichen sein wie bei der Aneinanderlagerung von Einzelmolekülen, indem sich flächige Aggregate zu Paketen zusammenfinden, die wiederum Plättchen vorstellen. Im Strömungsfelde stellen sich Plättchen so ein, daß sie ihre schmale Seite dem Beschauer zukehren. Ihr Wachstum in die Fläche hat daher gleichzeitig eine Vergrößerung der Dicke (Teilchenradius) und des Längen-Breitenverhältnisses der Teilchenprojektion (Teilchenprofil) zur Folge.

Der Vervierfachung der Doppelbrechung steht jedoch nur eine unbedeutende Vergrößerung des Längen-Breitenverhältnisses gegenüber, denn sonst müßten sich die Teilchen wesentlich besser richten lassen und infolgedessen einen dem Grenzwert von 180° rasch anstrebenden Auslöschungswinkel φ aufweisen. Es ist daher anzunehmen, daß gleichzeitig mit dem Flächenwachstum auch eine Aufeinanderlagerung der gebildeten Scheibchen stattfindet, so daß Schichtpakete entstehen (Fig. 4g), wodurch sich das Längen-Breitenverhältnis der Teilchen nur wenig verändert. Da sich das Längen-Breitenverhältnis so unbedeutend ändert, kann die starke Zunahme der Doppelbrechung nicht ausschließlich auf eine Verbesserung der Richtung der geströmten Teilchen zurückgeführt werden; durch diese Feststellung darf das Dickenwachstum der anisotropen Koloidteilchen als bewiesen gelten.

Thiessen[10]) hat bei submikroskopischen Seifenteilchen im Strömungsfelde ebenfalls ein Teilchenwachstum beobachtet. Er führt die Zunahme der Strömungsdoppelbrechung auf ein ausgesprochenes Längenwachstum durch gerichtete Koagulation und der damit verbundenen besseren Orientierung der Teilchen zurück. Ein Dickenwachstum der submikroskopischen Seifenkristallite möchte er ausschließen, da in den verwendeten Solen praktisch kein molekulargelöstes fettsaures Salz vorhanden war, das den Weiterbau des Molekülgitters der vorhandenen Teilchen erlaubt hätte. Im vorliegenden Falle dürfte es sich, wie erwähnt, ebenfalls nicht um Keimvergrößerungen durch Auskristallisation freier Moleküle handeln, sondern um eine Zusammenlagerung vorgebildeter Molekülaggregate. Die gerichtete Koagulation kann jedoch wegen des relativ kleinen Auslöschungswinkels kaum in linearer Richtung erfolgen. Während Freundlich und Mitarbeiter[12]) beim, mit dem Kongorot nahe chemisch verwandten, Benzopurpurin die Bildung ausgesprochen stäbiger Kolloidteilchen beobachteten, sprechen die hier mitgeteilten Beobachtungen beim Kongorot eher für flächige Teilchen.

Von Snellman und Björnstahl[13]) ist auf die zahlreichen Fehlerquellen bei der Messung der Strömungsdoppelbrechung hingewiesen worden. Insbesondere muß neben Temperaturkonstanz, Gradientkonstanz und Turbulenz auch das Brechungsvermögen des Lösungsmittels berücksichtigt und bei sehr kleinen Doppelbrechungsmessungen eine vollkommen einwandfreie Optik verwendet werden. Im vorliegenden Falle sind jedoch die beobachteten Effekte so groß, und außer der Zeit bleiben alle maßgebenden Größen konstant, so daß die Beobachtungen nur auf eine Teilchenänderung im diskutierten Sinne zurückgeführt werden können.

Zusammenfassung.

Bei übersättigten Lösungen, die ihre Eigenschaften in ruhendem Zustande nur sehr langsam verändern, kann in der Strömungsapparatur durch die laminare Bewegung ein rasches Wachstum der gelösten Teilchen einsetzen, das durch die Messung der Strömungsdoppelbrechung fortlaufend verfolgbar ist. Nach dem Meßverfahren von Signer können der Auslöschwinkel und die Stärke der Doppelbrechung aus der „Kompensationskurve", die eine Sinusschwingung vorstellt, abgelesen werden. Durch fortlaufende Registrierung dieser Kurve können Veränderungen des Auslöschwinkels, der Auskunft über das Längen-Breitenverhältnis der Teilchen gibt, und die Stärke der Doppelbrechung, die von der Teilchenorientierung und bei konstantem Längen-Breitenverhältnis außerdem von der Teilchendicke abhängt, nachgewiesen werden.

Bei den untersuchten Lösungen von Karnaubawachs und Kongorot zeigen die geströmten Teilchen ein deutliches Wachstum, das nach den Beobachtungsdaten nicht zu stäbigen, sondern eher zu flächigen bis massigen Sekundärteilchen führt.

[9]) E. Valkó, Trans. Faraday Soc. **31**, 230 (1935); C. Robinson, ibid. **31**, 245 (1935).

[10]) P. A. Thiessen, Z. physik. Chem., Abt. A **156**, 457 (1931).

[11]) P. A. Thiessen und Spychalsky, Z. physik. Chem., Abt. A **156**, 435 (1931).

[12]) Freundlich, Schuster und Zocher, Z. physik. Chem. **105**, 119 (1923); Freundlich und Dannenberg, Z. physik. Chem. **119**, 96 (1926).

[13]) Snellman und Björnstahl, Kolloid-Beih. **88**, 403 (1941).

Aus der Abteilung für anorganische, physikalische und katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos", Piräus (Griechenland).

Oberflächenvorgänge beim Übergang der Silberhalogenide ineinander.

Von Georg-Maria Schwab (Athen, Griechenland).

(Eingegangen am 12. September 1942)

Einleitung.

Vor kurzem wurde röntgenographisch gezeigt, daß Silberchlorid in Bromidlösungen isomorph anläuft, d. h. daß sich das Silberbromid in Gitterparallelität zum Grundkristall bildet, und ferner, daß daneben ein Mischkristall mittlerer Zusammensetzung entsteht (1). Es wurde damals gleich darauf hingewiesen, daß dieser Austauschanlauf nicht als Eindiffusion der Bromionen ins Gitter unter Ausdiffusion der Chlorionen verstanden werden darf, da ja in Silberhalogenidgittern nur die Silberionen beweglich sind. Es wurde auch schon die Frage nach den Gründen für das bevorzugte Auftreten eines bestimmten Mischkristalls aufgeworfen.

Weiter wurde damals gezeigt, daß umgekehrt Silberchlorid auf Silberbromid in einer Chloratmosphäre ohne bevorzugte Orientierung entsteht, und dieser Befund wurde mit Beobachtungen an anderen Systemen in den Satz zusammengefaßt, daß Voraussetzung orientierten Anlaufs eine Gitteraufweitung und dadurch bedingte Entstehung kohärenter Schichten ist. Dieser Gesichtspunkt erfährt im folgenden eine Einschränkung oder vielmehr Präzisierung.

Methodisches.

Die Grundmaterialien mit den von ihnen getragenen Anlaufschichten wurden wieder röntgenographisch untersucht; soweit es sich um Einkristalle handelte, nach den loc. cit. beschriebenen Methoden, soweit sie Pulverpräparate waren, in gewöhnlicher Debye-Scherrer-Technik. Die Proben wurden entweder in Mark-Kapillaren von etwa 0,5 mm ⌀ eingeschlossen oder zumeist mit Apiezon-Fett, das keine Interferenzen liefert, auf Glasstäbchen von etwa 0,2 mm ⌀ aufgeklebt. Die Zusammensetzung der Mischkristalle wurde aus der veränderten Gitterkonstanten ermittelt, und zwar nach zwei Methoden:

Wenn das Diagramm nur Linien des Mischkristalls enthielt, wurde es mit unter gleichen Bedingungen erhaltenen Vergleichsaufnahmen der Komponenten verglichen. Die verschiedenen Interferenzen desselben Diagramms liefern nun wegen der Verschiebung durch die endliche Stäbchendicke, der starken Absorption im Präparat, der verschiedenen Quelltiefe verschieden intensiver Reflexe usw. etwas abweichende Gitterkonstanten; der Gang dieser Konstanten war auf allen Diagrammen ganz parallel. Es wurde des-

Tabelle I.

Röntgenanalyse von Mischkristallen AgCl—AgBr nach der Vergleichsmethode.

	h k l	Linien-durchm. cm	$\sin^2\vartheta$	a	Δa	Proz. AgCl
AgBr:	2 0 0	3,99	0,114	5,72		
	2 2 0	5,74	0,230	5,69		
	2 2 2	7,16	0,339	5,74	0	0
	4 0 0	8,45	0,449	5,76		
	4 2 0	9,77	0,571	5,71		
	4 2 2	11,07	0,679	5,74		
Mischkristall	2 0 0	4,10	0,121	5,55	0,17	71
	2 2 0	5,87	0,240	5,57	0,12	60
	2 2 2	7,35	0,353	5,63	0,11	55
	4 0 0	8,72	0,473	5,61	0,15	65
	4 2 0	10,05	0,596	5,59	0,12	57
	4 2 2	11,47	0,710	5,62	0,12	55
AgCl:	2 0 0	4,15	0,124	5,48	0,24	
	2 2 0	5,97	0,247	5,49	0,20	
	2 2 2	7,48	0,364	5,54	0,20	
	4 0 0	8,88	0,488	5,53	0,23	100
	4 2 0	10,31	0,617	5,50	0,21	
	4 2 2	11,77	0,733	5,52	0,22	

halb ohne Anbringung von Korrekturen die Gitterkonstante für den auszuwertenden und die Eichfilme aus jeder Interferenz getrennt berechnet und ebenso die Zusammensetzung der Mischkristalle für jedes Indextripel getrennt aus der Gitterkonstanten nach der Mischungsregel (Vegardschen Regel) berechnet. So heben sich die genannten Einflüsse heraus, und es werden übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Dies sei an einem Beispiel gezeigt, das zugleich die Genauigkeitsgrenzen andeuten mag (Tabelle I).

Wenn das Diagramm zugleich Interferenzen des Mischkristalls und einer oder beider Komponenten aufwies, wurde — bei völliger Übereinstimmung beider Methoden — wie folgt verfahren: Es wurde nach der Gleichung

$$\frac{da}{a} = \frac{\operatorname{ctg}\vartheta\, d\vartheta}{A}$$

(a Gitterkonstante, ϑ Beugungswinkel, A Kameradurchmesser = 57,3 mm) aus dem direkt gemessenen Linienabstand $d\vartheta$ die relative Änderung der Gitterkonstante berechnet und auf die bekannte absolute Gitterkonstante und deren Differenz für die Eichstoffe (AgBr—AgCl = 0,216 Å) bezogen und so in Proz. AgCl ausgewertet. Ein Beispiel sei auch hierfür angegeben (Tabelle II):

Tabelle II.
Röntgenanalyse von Mischkristallen AgCl—AgBr nach der Abstandsmethode.

h k l	Linien-durchm. cm	ϑ	$d\vartheta$	ctg ϑ	$\frac{da}{a}$	da	Proz. AgCl	Proz. AgCl (Vergl.-Meth.)
2 0 0	3,98	19,9	0,20	2,762	0,00964	0,055		
2 2 0	5,71	$28,5_5$	0,50	1,840	0,0161	0,092		
2 2 2	7,14	35,7	0,55	1,393	0,0133	0,076		
4 0 0	8,46	42,3	0,85	1,099	0,0163	0,093	35	35
4 2 0	9,75	$48,7_5$	0,80	0,878	0,0123	0,070		
4 2 2	11,08	55,4	0,95	0,690	0,0115	0,066		

Anlauf von AgCl in Br'.

Im Chlorstrom geschmolzenes und zerkleinertes reines Silberchlorid wurde in kleinen Portionen mit den unten angegebenen Lösungen übergossen, rasch abfiltriert (etwa 10 Sek.), ausgewaschen, bei 110° getrocknet und nach Debye-Scherrer aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abb. 1 dargestellt; insbesondere an der zweitäußersten Interferenz 4 2 0 sind die eingetretenen Veränderungen auch noch in der Wiedergabe erkennbar: Das reine Silberchlorid (Film A) hat sich nach 20 Sek. (Film B) in 2proz. Kaliumbromid mit zwei Schichten überzogen; reinem AgBr (innere Interferenz) und einem ungefähr 40 Proz. AgCl enthaltenden Mischkristall (mittlere Interferenz). Bei einem 30 Sek. in derselben Lösung gebadeten Präparat (Film C) ist das Bild das gleiche, nur ergibt die Ausmessung, daß der Mischkristall jetzt etwas chloridärmer ist und rund 30 Proz. AgCl enthält. Nach 60 Sek. (Film D) ist die Silberchlorid-Unterlage bereits für die Röntgenstrahlung ganz von der Anlaufschicht verdeckt, und der Mischkristall enthält nur noch 15 Proz. AgCl, so daß seine Interferenz schon fast mit der benachbarten des Silberbromids zusammenfließt. Nach 10minütigem Aufenthalt in 20proz. KBr ist das Endstadium erreicht, dessen Bild (Film E) sich auch nach einstündigem Aufenthalt in derselben Lösung nicht mehr ändert: Es sind nur Interferenzen des reinen Silberbromids sichtbar.

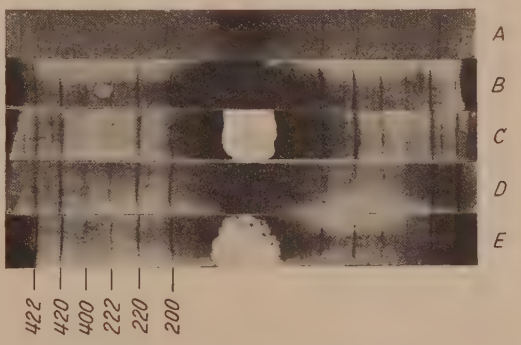


Fig. 1. Bildung von Silberbromid aus Silberchlorid über den intermediären Mischkristall.

Vorhergehendes Tempern des Silberchlorids bei 200—250° über $1\frac{1}{2}$ Stunde ändert die Reaktionsgeschwindigkeit nicht; gefälltes Silberchlorid reagiert dagegen etwas rascher als geschmolzenes: während bloßes Waschen mit 2 proz. KBr auf dem Filter noch keine sichtbare Änderung bewirkt, ist hier nach 15 Sek. schon der 40proz. Mischkristall gebildet, und nach 1 Min. in 2proz. Lösung ist die Reaktion bereits beendet.

Einstündiges Erhitzen des fertigen 15-Sek.-Präparates auf 250° verwandelt den 40proz. Mischkristall in einen 25proz., nähert ihn also dem Silberbromid an, während beim Erhitzen auf 350° die Beweglichkeiten schon so groß sind, daß

sich die ganze Anlaufschicht im unterliegenden Silberchlorid auflöst und so dessen praktisch unverschobene Interferenzen wieder hervortreten.

Die beschriebene Konzentrationsveränderlichkeit des Mischkristalls und sein nur vorübergehendes Auftreten widerlegen zunächst die loc. cit. versuchsweise ausgesprochenen Vermutungen, daß es sich vielleicht um den geordneten oder den tiefstschmelzenden, jedenfalls um einen bevorzugt stabilen Mischkristall handle. Es ist vielmehr anzunehmen — und auch mit der starren Lagerung der Anionen in den Silberhalogeniden besser verträglich —, daß die Bildung der Mischkristalle nicht unmittelbar, sondern über die angrenzende Lösung verläuft. Der „Austauschanlauf" erfolgt danach so, daß zunächst Silberchlorid oberflächlich in Lösung geht und aus der entstandenen Mischlösung von Cl′ und Br′ sich eine neue Phase auf der alten ausscheidet, wobei diese (nach den früheren Einkristallbeobachtungen) als streng orientierender Kristallkeim wirkt.

Zusammensetzung von Mischfällungen.

Wir haben deshalb zunächst geprüft, ob vielleicht die Mischkristalle AgCl—AgBr irgendwelche Anomalien in der Zusammensetzungs-Löslichkeits-Kurve aufweisen, die das Auftreten unserer Mischkristallschicht erklären könnten. Nach der Literatur scheint das nicht der Fall zu sein. Als abschließend kann hier eine Arbeit von H. Flood und B. Bruun (2) angesehen werden. Sie zeigen, daß auf die alten Gleichgewichtsmessungen von F. Küster (3) die Hildebrandsche Theorie der regelmäßig konzentrierten Lösungen anwendbar ist, und berechnen so den Molenbruch N_{AgBr} der Mischkristalle, die mit Lösungen des Molenbruches $n_{Br'}$ an Bromid im Gleichgewicht stehen. Aus ihren Werten berechnen wir Tabelle III.

Tabelle III. Gleichgewichtswerte für AgCl—AgBr-Mischkristalle unter Cl′—Br′-Mischlösungen.

N_{AgBr}	$n_{Br'}$
0	0
0,2	0,00048
0,4	0,00154
0,6	0,00407
0,8	0,0128
0,86	0,0206
0,9	0,0309
0,95	0,0658
0,98	0,157
0,995	0,5
1	1

Man sieht daraus sofort, daß Mischkristalle mittlerer Konzentrationen, wie wir sie finden, nur mit großen Cl′-Überschüssen der Lösung im Gleichgewicht stehen können, die in den oben beschriebenen Versuchen nicht vorliegen. Unsere Mischkristalle sind demnach als instabile Zwischenzustände etwa im Sinne Hüttigs (4) anzusehen, die bei der Reaktion vom Ausgangszustand AgCl zum Endzustand AgBr durchlaufen werden.

Flood und Bruun berechnen nun aus dem potentiometrischen Titrierfehler die Zusammensetzung der im Laufe einer Silbertitration von Halogenmischlösungen sich bei verschiedenem Verhältnis (Br′)/(Cl′) bildenden Bodenkörper und finden, daß in Anwesenheit des erforderlichen Flockungsmittels ($Ba(NO_3)_2$) sich die oben gegebenen Gleichgewichte nicht einstellen, sondern inhomogene Fällungen entstehen, von denen nur jeweils der zuletzt ausfallende Anteil mit der Lösung im Gleichgewicht steht. Dementsprechend sind die Röntgeninterferenzen solcher Fällungen verwaschen. Ohne Flockungsmittel werden zwar die Interferenzen scharf, die Titrierfehler weisen aber auf starke Übergleichgewichtsgehalte an Chlorid im Niederschlag hin, die die norwegischen Forscher durch Adsorption erklären.

Um zu prüfen, ob diese chloridreichen Fällungen vielleicht doch mit unseren Mischkristallen im Zusammenhang stehen, haben wir einige aus Mischlösungen entstandene Fällungen röntgenographisch untersucht, wobei wir aber nicht nur die Schärfe, sondern auch die Lage der Interferenzen beachteten.

Zunächst wurden Gemische von etwa n/6 NaCl mit n/6 KBr in den Verhältnissen 1:3, 2:2 und 3:1 mit einem 2,3fachen Überschuß von n/3 $AgNO_3$ in einem Guß gefällt und die entstandenen Niederschläge einmal bei 110°, einmal bei Zimmertemperatur getrocknet und dann untersucht. Beide Reihen ergaben völlig scharfe Interferenzen. Die Fällungen bestehen also aus homogenen Mischkristallen, und zwar der Zusammensetzungen 25, 53 und 80 Proz. AgCl, enthalten also das Halogen innerhalb unserer Versuchsfehler im gleichen Verhältnis wie die Ausgangslösungen. Daraus geht hervor, daß sich die Fällungen ohne Flockungsmittel tatsächlich sehr rasch homogenisieren und ins Gleichgewicht setzen. Die mit ihnen im Gleichgewicht stehende Endlösung muß nach Tabelle III ganz kleine Molenbrüche Br′ enthalten, was in Anwesenheit von überschüssigem Silberion sicherlich der Fall ist.

Dann wurden zu 2,55 mÄq. NaCl + 2,55 mÄq. KBr zunächst 1,94 mÄq. $AgNO_3$ langsam zugegeben, also eine Menge, die nur einen Teil des Br′ ausfällen kann. Es wurde ein homogener Mischkristall mit etwa 5 Proz. AgCl erhalten. Da nach der Fällung noch > 2,44 mÄq. Cl′ (fast alles) und 0,71 mÄq. Br′ übrig sind ($n_{Br'} = 0{,}225$), sollte der Gleichgewichts-Mischkristall nach Tabelle III nur 1,3 Proz. AgCl enthalten, was aber innerhalb der Fehler mit unserem Ergebnis verträglich ist. Es handelt sich also wieder um einen Gleichgewichtszustand. Zu der filtrierten Restlösung wurden wiederum 1,94 mÄq. $AgNO_3$ zugegeben. Diese fällen jetzt alles Br′ und einen Teil des Cl′ aus, so daß die Restlösung dann großen Überschuß an Cl′ enthält. Es darf also ein AgCl-reicher Mischkristall entstehen, und wir finden tatsächlich 61 Proz. AgCl (Beispiel von Tabelle I), während bei völliger Homogenisierung der

Fällung 63 Proz. zu erwarten sind. Die Restfällung mit der dritten Menge von 1,94 mÄq. $AgNO_3$ endlich erwies sich, wie zu erwarten, als reines AgCl.

Um zu prüfen, was aus der anfänglichen Fällung bei der Durchtitration wird, wurde nunmehr zu einer äquivalenten NaCl—KBr-Mischung langsam die äquivalente Menge $AgNO_3$ gegeben. Das Endprodukt war wieder ein Mischkristall ungefähr mittlerer Zusammensetzung, der freilich etwas unscharfe Interferenzen aufwies, also noch nicht ganz homogenisiert war. Er enthielt aber kein unvermischtes AgBr mehr. Das nach dem vorhergehenden Versuch zuerst gefällte reine Silberbromid setzt sich also tatsächlich nachträglich mit der an Cl′ angereicherten Lösung ins Gleichgewicht, und zwar mit eben noch beobachtbarer Geschwindigkeit.

Chloridreiche Mischkristalle treten nach alledem nie in bromidreichen Lösungen auf, und die hohen Titrierfehler sind tatsächlich auf Adsorption zurückzuführen.

Diese Versuche erhärten also den Befund von Flood und Bruun, daß die Niederschläge ohne Flockungsmittel im vollständigen Mischkristallgleichgewicht mit der Lösung stehen. Aus ihnen läßt sich ebensowenig wie aus der Theorie eine bevorzugte Existenz der gefundenen AgCl-reichen Anlaufmischkristalle in fast reinen Bromidlösungen voraussehen. Hierdurch werden sie weiterhin als instabil gekennzeichnet.

Anlauf von AgBr in Cl′.

Aus der Theorie und den beschriebenen Fällungsversuchen geht aber, wie schon angedeutet, der physikalisch-chemisch konsequente, aber analytisch-chemisch doch ziemlich befremdliche Schluß hervor, daß anfänglich gefälltes Silberbromid sich unter chloridreichen Lösungen in einen Mischkristall umwandelt, also die Reaktion stattfindet:

$$AgBr + Cl' \rightarrow AgCl + Br',$$

mit der Maßgabe natürlich, daß das so gebildete Silberchlorid durch Mischkristallbildung stabilisiert ist, entsprechend etwa der Stabilisierung von Oxyden gegen reduzierende Gasatmosphäre durch Mischkristallbildung nach Schenck.

Wir haben nach dieser Reaktion auf direktem Wege gesucht und sie tatsächlich gefunden:

Wenn man altes gefälltes Silberbromid in 5 oder 20 proz. NaCl aufkocht und 24 Stunden stehen läßt (das Kochen ist überflüssig, siehe weiter unten), erhält man Diagramme, die neben den Linien des AgBr solche eines Mischkristalls mit 35—40 Proz. AgCl enthalten. Hat man aber der Lösung $^1/_3$ oder gar die gleiche oder dreifache Menge des NaCl an Kaliumbromid zugesetzt, so erhält man nur reines Silberbromid zurück. Da der 40proz. Mischkristall mit einem Molenbruch an Br′ der Lösung von nur $n_{Br'} = 0{,}0004$ im Gleichgewicht ist, müssen tatsächlich die großen Vorgaben von Br′ seine Bildung vollständig unterdrücken.

Frisch gefälltes Silberbromid, das eine höhere Lösungsgeschwindigkeit besitzt und daher mehr Bromionen in die Lösung sendet (vielleicht hat es auch eine höhere Löslichkeit!) ergibt in 10 proz. NaCl einen Mischkristall von nur 10 bis 15 Proz. AgCl. Zugleich zeigt sich hier, daß die Verringerung der Gitterkonstante gegenüber AgBr (5,76 Å) nicht etwa auf den Einbau von NaCl (5,63 Å) zurückzuführen ist, denn auch KCl (6,28 Å) liefert die gleiche Schrumpfung.

Entsprechende Versuche wurden auch mit Einkristall-Stäbchen aus AgBr angestellt. Nach 24stündiger Einwirkung von 10proz. KCl-Lösung (mit oder ohne vorhergehendes Kochen) überziehen sie sich mit einer Mischkristallschicht von 75—80 Proz. AgCl, während auch hier, und hier besonders deutlich, Zusatz von $^1/_3$ KBr jede Einwirkung unterdrückt.

Das wesentlich Neue ist aber, daß dieser Anlauf isomorph ist, d. h. das Gitter des Mischkristalls völlig parallel zu dem des Grundkristalls orientiert ist, so daß jeder Interferenzfleck von einem des Mischkristalls im gehörigen Abstand begleitet wird. Dies ist, wie eingangs erwähnt, deshalb wichtig, weil hiermit erstmals eine Durchbrechung der Regel beobachtet wird, nach der (1) Gittererweiterung Vorbedingung des orientierten Anlaufs sein soll. Der gebildete Mischkristall hat eine um $75 \cdot (5{,}76—5{,}54)/5{,}76 = 2{,}9$ Proz. kleinere Gitterkonstante als das Silberbromid, und doch wächst er orientiert auf. Offenbar entstehen in geringer Menge Zwischenstadien AgBr-reicherer Mischkristalle, die das Aufwachsen einleiten, so daß der Übergang kontinuierlich wird und Sprünge, die zur Desorientierung führen könnten, nicht auftreten.

Es gelingt sogar, unter Vermittlung dieses Mischkristalls auch reines Silberchlorid orientiert auf Silberbromid aufwachsen zu lassen. In gasförmigem Chlor, wo keine Veranlassung zur Mischkristallbildung besteht und auch keine solche auftritt (1), bildet sich Silberchlorid, dessen Gitterkonstante um 3,5 Proz. kleiner ist als die des Silberbromids, an dessen Oberfläche in regellos gelagerten Kriställchen. Bei 24stündigem Verweilen unter gesättigtem Chlorwasser dagegen bildet ein Silberbromid-Einkristall einen Mischkristall mit 45 Proz. AgCl und außerdem reines Silberchlorid, beide orientiert. Das Diagramm Fig. 2 läßt, besonders an den äußeren Interferenzen 420 und 422, selbst in der Wiedergabe die drei Interferenzsysteme nebeneinander erkennen. Der

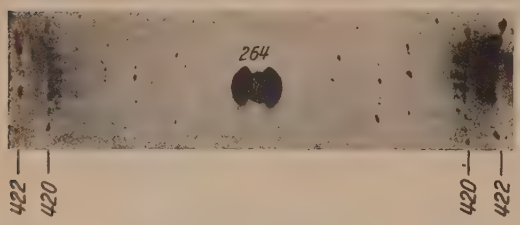


Fig. 2. Anlauf von Silberbromid in Chlorwasser.

Mischkristall bildet also, um die Sprache der Glasbläser anzuwenden, ein Übergangsstück, das die Spannung zwischen den beiden Gittern ausgleicht.

Überlegungen zum Mechanismus.

a) AgBr in Cl′: Die Bildung des Mischkristalls bedeutet hier einfach Gleichgewichtseinstellung zwischen der Bodenphase und der gesamten Lösung. An der Oberfläche herrscht die ganz geringe, der Löslichkeit des Silberbromids entsprechende Bromionen-Konzentration und die erhebliche Chlorionen-Konzentration der Lösung. Es würde unter diesen Umständen praktisch reines Silberchlorid entstehen, wenn nicht die Reaktion umkehrbar wäre. So aber schaffen die aus der Reaktion selbst stammenden Bromionen zunächst örtlich vor der Oberfläche einen Molenbruch $n_{Br'}$, der, wenn auch klein, doch den AgCl-Gehalt der entstehenden Phase wegen dessen großer Empfindlichkeit (Tabelle III) stark herabdrücken muß. Der so entstandene Mischkristall bleibt dann stabil, weil überall in der Lösung die Bromionenkonzentration dauernd zunimmt, er sich also höchstens in Richtung auf Silberbromid verändern könnte. Die Reaktion bleibt stehen, wenn in der ganzen Lösung das dem Mischkristall zugehörige Verhältnis (Br′)/(Cl′) herrscht. Seine Zusammensetzung hängt dann davon ab, wieviel Bromionen das Silberbromid bis zu seiner Überwachsung in die Lösung entsenden konnte. Daher ist der Mischkristall über Einkristallen am reichsten und über frisch gefälltem Silberbromid am ärmsten an Chlorid.

b) AgCl in Br′: Bei dieser umgekehrten Reaktion ist dagegen die Mischkristallbildung eine vorübergehende Zwischenstufe unter Energiezunahme, wobei die freie Energie aus der von der endgültigen Silberbromidbildung gelieferten vorweggenommen wird. Der Mechanismus ist daher kinetisch-dynamisch aufzufassen. Wenn jedes aus dem Lösungsinnern an der Silberchloridoberfläche eintreffende Bromion sofort verbraucht wird, also die Diffusion die Geschwindigkeit bestimmt, fällt die Konzentration der Bromionen von ihrem vorgegebenen Wert im Lösungsinnern längs einer Diffusionsstrecke zur Oberfläche hin auf Null ab. In entgegengesetzter Richtung fällt die Konzentration der Chlorionen von einem der Löslichkeit (Lösbarkeit) des Silberchlorids entsprechenden Wert gegen Null oder doch einen zuerst sehr kleinen Wert im Lösungsinnern ab. Wenn nun sofort reines Silberbromid entstehen sollte, müßte an seinem Entstehungsort nach der Gleichgewichtskurve (Tabelle III) ein nicht zu kleines Verhältnis (Br′)/(Cl′) herrschen. Das ist aber erst in einer endlichen Entfernung von der Oberfläche der Fall, wo die keimbildende Wirkung des festen Silberchlorids fehlt. Dort, wo diese zur Verfügung steht, also dicht vor der Oberfläche, herrscht offenbar gerade nur ein solches Verhältnis (Br′)/(Cl′), wie es einem etwa 40proz. Mischkristall entspricht. (Eine Überschlagsrechnung unter Annahme einer Diffusionsstrecke von 10^{-3} cm (Nernst und Brunner) und einer Konzentration der Chlorionen an der Oberfläche selbst von $\sqrt{\text{Löslichkeitsprodukt}}$ liefert für den Abstand, wo dieses herrscht, 10^{-10} cm, womit die Mischkristallbildung an der Oberfläche gewährleistet ist.) Nachdem nun dieser Mischkristall gebildet ist, werden nicht mehr alle eintreffenden Bromionen verbraucht, und so wird später vor der Oberfläche des Mischkristalls die Bromionenkonzentration so groß, daß nur praktisch reines Silberbromid vorliegen kann. Damit wird auch der Mischkristall wieder instabil und muß sich zu Silberbromid umsetzen, wie schließlich auch beobachtet wird.

c) AgBr in Cl_2(aq): Oberflächlich entstehen Chlorionen, so daß zunächst die Verhältnisse dem vorher besprochenen Fall a) entsprechen. Da aber jetzt die Bromionen in der Lösung sich nicht anreichern, sondern immer wieder durch das elementare Chlor verbraucht werden, wobei Chlorionen entstehen, wird schließlich Silberchlorid stabil werden. Nach langen Wartezeiten sollte der Mischkristall aufchloriert werden, wenn er nicht überwachsen wäre, und so findet man lange Zeit sowohl den Mischkristall wie reines Silberchlorid.

Zusammenfassung.

Beim Anlauf von Silberchlorid in Bromidlösungen entsteht intermediär ein Mischkristall AgCl—AgBr, der schließlich in Silberbromid übergeht. Er ist als instabiler Zwischenzustand aufzufassen.

Die über das Gleichgewicht solcher Mischkristalle mit der überstehenden Lösung vorliegenden Kenntnisse werden röntgenographisch bestätigt. Aus ihnen folgt die Instabilität obiger Mischkristalle. Aus ihnen folgt ferner, daß auch Silber-

bromid in Chloridlösungen (stabile) Mischkristalle bildet, was bestätigt wird. Diese Reaktion ist ein Beispiel der Stabilisierung instabiler Stoffe durch Mischkristallbildung.

Dieser Mischkristall wächst in paralleler Orientierung auf das Gitter des Silberbromids auf, obgleich er eine kleinere Gitterkonstante hat als dieses.

Beim Anlauf von Silberbromid in Chlorwasser tritt er ebenfalls auf. Hier vermittelt er sogar eine orientierte Bildung von Silberchlorid auf Silberbromid, die auf trocknem Wege wegen der Gitterschrumpfung nicht möglich ist.

Alle vorstehenden Erscheinungen können verstanden werden als Fällungen, die im Gleichgewicht mit den örtlichen Konzentrationen in der Diffusionsschicht vor der Oberfläche stehen.

Schrifttum.

1. G.-M. Schwab, Z. physik. Chem. Abt. B **51**, 245 (1942).
2. H. Flood und B. Bruun, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 85 (1936).
3. F. Küster, Z. anorg. allg. Chem. **19**, 81 (1899).
4. G. F. Hüttig, Letzte Zusammenfassung in Bd. VI des „Handbuchs der Katalyse", hrsg. von G.-M. Schwab (Wien 1943).

Aus der Universität Djnepropetrowsk, Ukraine).*

Über dünne Wasserschichten.

Von M. Tschapek (Djnepropetrowsk, Ukraine).

(Eingegangen am 30. September 1942)

Die Bedeutung dünner Flüssigkeitsschichten bei kolloiden und grobdispersen Systemen ist eine außerordentlich große. In einer bekannten Monographie hat Wo. Ostwald[1]) in einer Reihe von Fällen den Einfluß dünner Wasserschichten auf die physikalischen Eigenschaften fester Stoffe beschrieben. Diese, ihrer Größe nach kolloiden Schichten, weisen anomale Eigenschaften auf, die verschieden von denen der reinen Flüssigkeiten sind (z. B. Zähigkeit, Dampfdruck, Oberflächenspannung u. a.).

Infolge ihres starken Benetzungsvermögens können solche dünnen Schichten sich gegenseitig berührende feste Körper auseinanderschieben [Derjaguin[2])]. Nach P. Rehbinder[3]) erfolgt ein solches Auseinandertreiben („Keilwirkung") auch in massiven Gesteinen, Mineralien usw.

Die Bedeutung dieses Vorganges in der theoretischen und angewandten Kolloidchemie ist außerordentlich groß. Man kann vielleicht behaupten, daß viele neuartige Probleme der Kolloidchemie nur dann richtig zu deuten sind, wenn die Bedingungen dieses „Auseinandertreibens" richtig erkannt worden sind. Hier handelt es sich um Vorgänge, wie z. B. Koagulation, Peptisieren, Gelatinieren, Thixotropie, Quellung u. a., die von der gegenseitigen Einwirkung der kolloiden Teilchen unter Mitwirkung der an ihnen haftenden Solvathüllen bedingt sind.

In der gegenwärtigen Mitteilung sollen einige Ergebnisse über die Dicke solcher Flüssigkeitsschichten in Dämpfen und wässerigen Lösungen behandelt werden.

I. Auseinandertreiben in Dämpfen.

Ein Anquellen von pulverförmigen Stoffen bei Adsorption von Dämpfen wurde von Michen[4]) beschrieben, und später von J. McBain[5]), Bingham und Farnary[6]) und Tschapek[7]) näher untersucht. Einige Autoren betrachten diese Erscheinung als im Widerspruch zur Theorie der Kapillarkondensation stehend. Wenn wir jedoch den Einfluß der dünnen Flüssigkeitsschichten in Betracht ziehen, läßt sich die Kapillarkondensation mit diesen Quellungserscheinungen in Einklang bringen.

Aus den zu untersuchenden Quarzdispersionen und zwei Proben Kaolin wurden durch Sedimentieren mehr oder weniger monodisperse Suspensionen erhalten (mit mittleren Durchmessern für Quarz: $5 \cdot 10^{-4}$ cm, Kaolin I: $5 \cdot 10^{-5}$ cm,

*) Deutsch bearbeitet von K. Hoffmann (Leipzig).

[1]) Wo. Ostwald, Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse (Dresden 1930).

[2]) B. Derjaguin und andere, Acta Physicochimia (URSS.) **5**, 1 (1936); **10**, 25, 153 (1939); **12**, 182 (1940); C. R. Acad. Sci. (URSS.) **23**, 670 (1939); Colloid-J. (URSS.) **1**, 385 (1936).

[3]) P. Rehbinder und N. Petrowa, Manuskript im Buch „Reibung und Verschleiß der Maschinen" (1939).

[4]) Michen, Proc. Roy. Soc. A. **115**, 199 (1927).

[5]) J. Mac Bain, The Sorption of Gases and Vapours by Solids (London 1932).

[6]) Bingham und Farhary, Proc. Roy. Soc. A. **130**, 31 (1930); **138**, 162 (1932).

[7]) M. Tschapek und P. Jouravel, Acta Physicochimica (URSS.) **10**, 867 (1939).

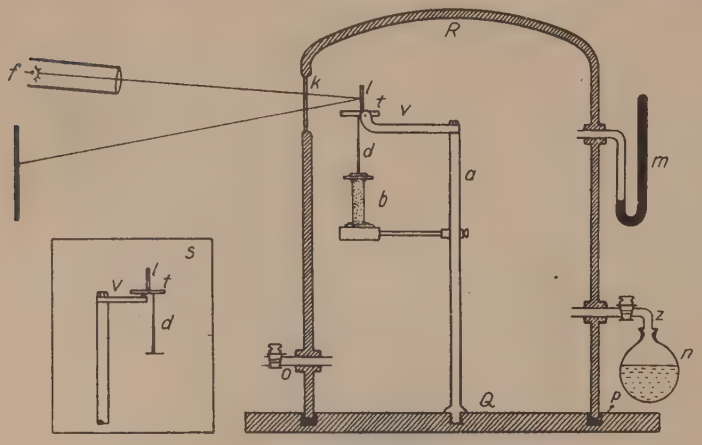


Fig. 1

Kaolin II: $7 \cdot 10^{-5}$ cm). Nach Verdunsten des Wassers wurden aus den Präparaten kleine Säulen bereitet, die für die Kaoline eine Länge von 2 cm und einen Durchmesser von 0,1 cm hatten und für Sand 5 cm lang und 0,5 cm dick waren. Um Deformationen der Enden zu vermeiden, wurden an die Endflächen der Zylinderchen metallische Platten mit Hilfe eines von Mendelejew angegebenen Kittes befestigt.

Das Anquellen und damit der Grad des Auseinandertreibens wurde bei verschiedenen Dampfdrucken mit Hilfe des in Fig. 1 wiedergegebenen Apparates bestimmt.

Die Proben wurden bei b eingespannt und versetzten bei Längenänderung über die Hebel d und t einen Spiegel l in Drehung, die durch das Fenster K mit Hilfe eines Lichtstrahles auf einer Skala i beobachtet werden konnte. Der ganze Apparat wurde für die Messungen evakuiert und

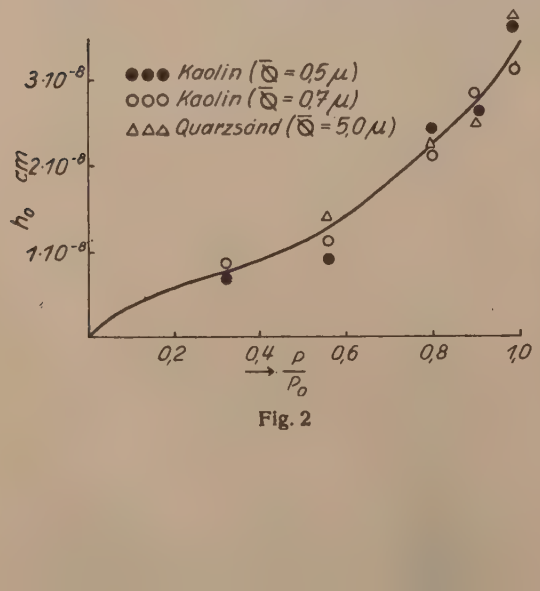


Fig. 2

der Dampfdruck durch Einbringen entsprechender Elektrolytlösungen variiert.

Die in der Hilfsskizze angedeutete Spitzenlagerung für die Spiegelanordnung zeichnete sich durch eine besonders hohe Empfindlichkeit unter Vermeidung von totem Gang aus. Bei einem Abstand des Schirmes von 14 m betrug die Empfindlichkeit der Meßanordnung $7 \cdot 10^{-6}$ cm.

In der Fig. 2 sind die Ergebnisse der in Vakuum durchgeführten Messungen wiedergegeben. Es bedeuten hier P/P_0 der relative Dampfdruck und h_0 ein Maß für die Dicke des Flüssigkeitsfilmes, der nach folgender Beziehung berechnet wurde:

$$h_0 = h/n \text{ mit } n = H/D_0,$$

wobei bedeuten: n Anzahl der Teilchen, die in der Zylinderlänge enthalten sind; H Zylinderlänge in cm; D_0 mittlerer Teilchendurchmesser in cm; h Anquellen, d. h. Längenänderung des Zylinders; h_0 Dicke des Flüssigkeitsfilmes zwischen den Teilchen.

Die Ergebnisse der Fig. 2 zeigen, daß auch in einer Dampfatmosphäre sich die einzelnen Teilchen nicht unmittelbar berühren, sondern daß sie durch von aus dem Dampf adsorbierten Wasserzwischenschichten voneinander getrennt sind.

Von besonderem Interesse ist es, daß solche Schichten bereits bei einem relativen Dampfdruck von 0,32 bis 0,55, bei dem eine Kapillarkondensation noch unwahrscheinlich ist, auftreten.

Man könnte sich vorstellen, daß in einem solchen Fall die auseinandertreibende Wirkung durch adsorbierten Dampf, der längs der Teilchenoberfläche diffundiert, erfolgt. Wie bekannt, sind Diffusionsvorgänge längs der Oberflächen durch die Arbeiten von Volmer[8]) bestätigt worden.

Es kann möglich sein, daß durch Kontaktdrucke und auf Grund des Laplaceschen Binnendruckes die Dicken der adsorbierten Schichten etwas verringert sind, doch wird bei der Dampfadsorption die „Keilwirkung" zweifellos durch adsorbierende Oberflächen bedingt.

Wenn wir andererseits die Zugfestigkeit der Proben ermitteln, können uns die Ergebnisse Vorstel-

[8]) M. Volmer und Adhikari, Z. Physik 35, 170 (1925); 39, 46 (1926).

lungen über das Vorhandensein solcher Zwischenschichten vermitteln, da anzunehmen ist, daß bei direktem Kontakt die Adhäsion ein Maximum erreicht, welches durch Zwischenschichten immer mehr verringert wird.

Wenn aber im Gegenteil die Teilchen nicht durch Wasserschichten voneinander getrennt würden, müßte das in den Zwischenräumen kondensierte Wasser durch seine Kohäsion die Zugfestigkeit der Proben noch erhöhen. Andererseits ist es auch unwahrscheinlich, daß der Bruch innerhalb der — vielleicht teilweise angequollenen — Körner erfolgt.

Für die praktische Durchführung solcher Messungen wurden mit Hilfe des obengenannten Kittes kleine Häkchen an die Säulen angekittet und dann die Proben bis zum Bruch belastet. Die Messungen wurden bei relativen Dampfdrucken von

0, 0,32, 0,55, 0,79, 0,88, 0,98, 1,0

durchgeführt. Zur gleichen Zeit und bei denselben relativen Dampfdrucken wurde auch der Quellungsgrad und der Gehalt an adsorbiertem Dampf bei den Proben bestimmt.

Für Ton sind die Ergebnisse dieser Messungen in der Fig. 3 eingetragen.

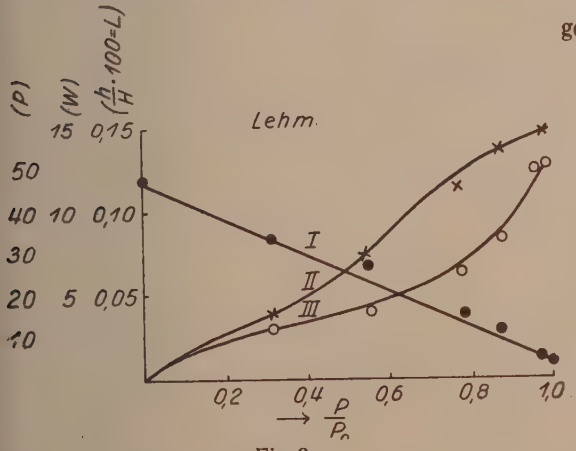


Fig. 3

Hier bedeuten die Kurve 1 die Bruchfestigkeit (Maßstab P in kg/cm²), die Kurve 2 die relative Längenzunahme (Maßstab $h/H \cdot 100$ in Prozenten) und schließlich die Kurve 3 die Menge des adsorbierten Dampfes, ebenfalls in Prozent angegeben (Maßstab W). Als Abszisse ist wieder der relative Dampfdruck P/P_0 eingetragen.

Wenn wir dagegen die Festigkeit P und die relative Längenänderung L als Funktion vom Wassergehalt der Proben ausrechnen, erhalten wir die in Fig. 4 eingezeichneten Gesetzmäßigkeiten. Die Hauptunterschiede werden hier für einen 6 Proz. (für Kaolin 2 Proz.) nicht überschreitenden Wassergehalt gefunden.

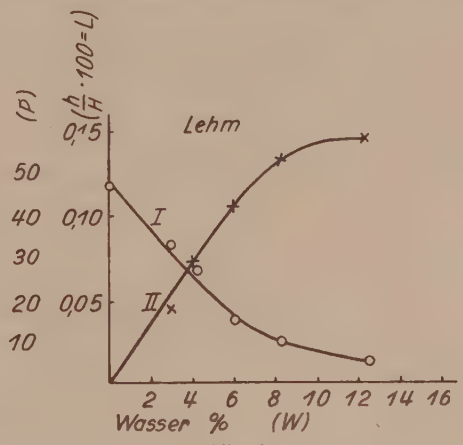


Fig. 4

Noch deutlicher kommen diese Zusammenhänge zum Ausdruck, wenn die entsprechenden Differentialquotienten $-dP/dW$ und dL/dW berechnet werden, die in Fig. 5 eingetragen sind.

Für Kaolin wurden ganz entsprechende Ergebnisse gefunden.

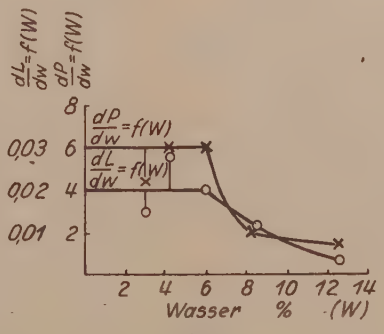


Fig. 5

Die Kurven $-dP/dW$ und dL/dW können folgendermaßen interpretiert werden. Bis zu einem relativen Dampfdruck von ca. 0,8, bei dem der Ton 6 Proz. Wasser adsorbiert, erfolgt hauptsächlich Adsorption an der Teilchenoberfläche, es werden daher Längenänderung und Festigkeit proportional der adsorbierten Wassermenge verändert. Späterhin findet dann auch Kapillarkondensation in den Hohlräumen statt, wobei dann Festigkeit und Längenänderung nicht mehr in gleichem Maße variiert werden.

Diese Ergebnisse bestätigen, daß das Auseinandertreiben in erster Linie auf Adsorptionsschichten zurückzuführen ist, deren Dicke bei einigen Å liegt.

II. Auseinandertreiben in wässerigen Lösungen.

Nach den Arbeiten von W. Hardy[9]), Wo. Ostwald[10]), B. Derjaguin und F. Bowden[11]) ist eine „Keilwirkung" von wässerigen hydrophilen Teilchenoberflächen zweifellos sichergestellt.

Dagegen bestehen in den Literaturangaben über die Dicke solcher Schichten noch große Widersprüche. Während sie einige Autoren zu 1000 Å und mehr angeben, werden von anderen nur Beträge von wenigen Å gefunden.

Nach Bowden[12]) können bei solchen Untersuchungen Kolloide eine sehr störende Wirkung ausüben, sowohl in fester Form, als auch solche, die an den Grenzflächen bevorzugt adsorbiert werden. Die Unmöglichkeit, optisch leeres Wasser [P. Wolski[13])] und von Kolloiden freie Oberflächen zu erhalten, ist wohl bekannt.

Um den Einfluß solcher Kolloide zu vermeiden, haben wir im Gegensatz zu anderen Autoren nicht die absolute Dicke solcher Solvathüllen bestimmt, sondern den Dickenunterschied bei Einwirkung dehydratisierender Stoffe, wie z. B. Alkohol, konz. Na_2SO_4, zu messen versucht.

Hat die Solvathülle, wie dies eine Reihe von Autoren finden, eine Dicke von 1000 Å und mehr, so sollte sie unter dem Einfluß dehydratisierender Substanzen einschrumpfen, wobei kolloide Stoffe nur einen untergeordneten Einfluß ausüben dürften. Bei einer Empfindlichkeit unserer Meßanordnung mit $7 \cdot 10^{-6}$ cm (= 700 Å) müßten wir derartige Dickenänderungen schon ganz gut messen können.

Für die Untersuchungen wurden 50 Glasplatten von $1{,}5 \times 1{,}5$ cm Größe nach vorheriger äußerst sorgfältiger Reinigung in ein Glasrohr eingelegt — ohne daß die Platten die Wände berührten, — das mit allerreinstem Wasser gefüllt war, und in unsere Meßapparatur eingebracht. Oben wurde eine Platte mit einem kleinen Stift aufgesetzt, mit dessen Hilfe die Längenänderungen der Säule auf das Spiegelsystem übertragen wurden. Die Röhre mit der Säule war am Stativ stabil befestigt, so daß die Beobachtungen über längere Zeit sicher durchgeführt werden konnten.

Bei den Versuchen wurden nach dem Fixieren des Lichtpunktes auf dem Schirm für die Ausgangslage des Systems unter Vermeidung von Erschütterungen die entsprechenden Reagenzien hinzugegeben und während einer Dauer von 24 Stunden die Längenänderung der Säule beobachtet. Diese Dauer war erforderlich, da der Konzentrationsausgleich zwischen den einzelnen Glasplatten sicherlich sehr langsam erfolgt.

Die Versuche ergeben aber, daß innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit ($7 \cdot 10^{-6}$ cm) bei Ersatz des Wassers durch Äthylalkohol oder durch eine konz. Na_2SO_4-Lösung keine Längenänderung der aus 50 Plättchen bestehenden Säule zu beobachten war.

Folglich kann man auf Grund dieser Messungen schließen, daß eine etwaige Änderung der Solvatdicken kleiner als $\frac{7 \cdot 10^{-6}}{50}$, d. h. kleiner als 14 Å, sein muß.

Weiterhin wurden Versuche durchgeführt mit einer Quarzsandfüllung von verschiedenen Teilchendurchmessern (0,5, 0,5—0,25, 0,25—0,1 und 0,1—0,05 mm). Der Sand wurde in dem Glasrohr durch Anklopfen und zeitweiliges Andrücken verdichtet. Das Einfüllen wurde zur Vermeidung von Luftblasen in dem schon mit Wasser gefüllten Rohr vorgenommen. Auf den Sand wurde ebenfalls eine Stiftplatte aufgebracht zur Übertragung von Längenänderungen auf das Spiegelsystem[14]). Nach Feststellen der endgültigen Höhe der Füllung mit Hilfe des Lichtzeigers wurden die dehydratisierenden Lösungen vorsichtig eingefüllt.

Auch hierbei konnte in zahlreichen Versuchen keine Längenänderung beim Ersatz des Wassers durch Äthylalkohol oder konzentrierte Na_2SO_4-Lösung oder umgekehrt festgestellt werden.

Es fragt sich nun, wie diese Versuche gedeutet werden können.

Ein Durchstoßen der Solvathüllen ist für die gläsernen Platten und auch für die Sandteilchen wenig wahrscheinlich. Sicherer erscheint folgende Deutung: Die Keilwirkung scheint auf Adsorptionsschichten, die nur wenige Å dick sind, zurückzugehen. Durch dehydratisierende Substanzen

[9]) W. Hardy, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A. **230**, 1 (1931); W. Hardy und Nottage, Proc. Roy. Soc. A. **118**, 209 (1928).

[10]) Wo. Ostwald und K. Haller, Kolloid-Beih. **29**, 354 (1929).

[11]) F. Bowden, Z. physik. Chem. (russ.) **5**, 384 (1934).

[12]) F. Bowden und S. Bastrow, Nature **135**, 828 (1935).

[13]) P. Wolski, Kolloid-Beih. **13**, 139 (1920).

[14]) Vorversuche ergaben eine zuverlässige Übertragung von Längenänderungen der Säule auf das Spiegelsystem.

wird die Dicke, wenn überhaupt, so nur so wenig beeinflußt, daß sich eine Längenänderung des ganzen Systemes der Beobachtung entzieht.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Längenänderung an dispersen Systemen bei Adsorption von Wasserdampf festgestellt. Es wird ein Apparat zur Bestimmung von Längenänderungen disperser Systeme bei Dampfadsorptionen im Vakuum beschrieben.

2. Durch dehydratisierende Substanzen werden die auseinandertreibenden wässerigen Schichten nicht beeinflußt, weswegen man diese auch den Adsorptionsschichten zurechnen kann.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg.

Invertseifen.

Von Otto Westphal (Göttingen) und Dietrich Jerchel (Heidelberg).

(Eingegangen am 3. August 1942)

Im Ausgang des letzten Jahrhunderts entwickelte F. Krafft die Chemie der langkettigen Kohlenstoffverbindungen. Als Ausgangsmaterial dienten ihm höhere Fettsäuren, die aus natürlichen Fetten gewonnen wurden. Krafft beschrieb u. a. die Überführung langkettiger Fettsäuren (I) in ihre Nitrile (II) und die Reduktion der letzteren zum primären Amin (III)[1]:

$$\underset{\text{I}}{CH_3{-}(CH_2)n{-}COOH} \qquad \underset{\text{II}}{CH_3{-}(CH_2)n{-}CN}$$

$$\underset{\text{III}}{CH_3{-}(CH_2)n{-}CH_2{-}NH_2}$$

Im Dodezylamin ($C_{12}H_{25}{-}NH_2$) und Hexadezylamin ($C_{16}H_{33}{-}NH_2$) fand Krafft Substanzen von stark basischen Eigenschaften, welche sich mit Säuren zu Ammoniumsalzen (IV) verbinden. Diese langkettigen Ammoniumsalze zeigten das Verhalten von *Seifen*. Wie die echten Seifen, die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, gaben diese Ammoniumsalze stark schäumende wässerige Lösungen mit kolloiden Eigenschaften[2]).

$$\underset{\text{IV}}{CH_3{-}(CH_2)n{-}CH_2{-}NH_2 \cdot HX}$$

In der Folge blieben diese interessanten kapillaraktiven Ammoniumsalze in Wissenschaft und Technik lange Zeit unbeachtet. Erst 30 Jahre später veröffentlichten M. Hartmann und H. Kägi[3]) eine umfassende Untersuchung über „*saure Seifen*". „Die Produkte, von denen hier die Rede ist, verdanken ihre Bezeichnung dem Umstand, daß sie auch in stark saurer, selbst mineralsaurer Lösung Seifencharakter haben, während die gewöhnlichen Seifen nur in neutraler, bzw. alkalischer Lösung ihren Seifencharakter zeigen" [3, 4]).

Als typische „saure Seife" wurde das leicht zugängliche Diäthylamino-äthyl-oleylamid (V) beschrieben, welches mit den meisten Säuren Salze bildet, deren wässerige Lösungen ausgeprägten Seifencharakter besitzen.

$$\underset{\text{V}}{CH_3{-}(CH_2)_7{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2}$$

In ihrer Schaumfähigkeit übertreffen derartige „saure Seifen" diejenige normaler Seifen, sie erinnern in vieler Hinsicht an die Saponine, weshalb Hartmann für Substanzen vom Typ V den Handelsnamen *Sapamin* prägte. Hartmann hat auf Grund der besonderen Eigenschaften der von ihm dargestellten Seifen ihre große *praktische Bedeutung* vorausgesehen und umschrieben: als Waschmittel, als Netzmittel in der Textilindustrie und Färberei oder als Emulgiermittel gegenüber Fetten und Ölen. „Gießt man z. B. Klauenöl in Sapaminlösung, so erfolgt ohne zu Rühren Emulgierung mit beispielloser Leichtigkeit. Das Öl zerstäubt geradezu und preßt sich in das umgebende Dispergiermittel hinein. ... Es ist uns kein Fall bekannt, in welchem zwischen zwei ineinander unlöslichen Flüssigkeiten die Zwischenflächenspannung so herabgesetzt wird wie hier. ... Keine der bekannten Methoden gestattete, so kleine Kräfte zu messen."

Nachteilig wurde dagegen empfunden, daß bei „sauren Seifen" auf Zusatz von Alkali die in Wasser unlösliche Seifenbase ausfällt. Durch Alkylierung des tertiären Stickstoffs in Sapaminbasen erhält man indessen *quartäre Ammoniumsalze* vom Typ VI, welche nun sowohl in saurer wie alkalischer Lösung beständig sind[3]).

$$\underset{\text{VI}}{R{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{N}\begin{matrix}R_1\\R_2\\R_3\end{matrix}\ X^-}$$

Mit diesen langkettigen Ammoniumsalzen war somit der technische Begriff der Seife erweitert worden, und die chemische Industrie hat die neuen Er-

[1]) F. Krafft und A. Moye, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 813 (1889).

[2]) F. Krafft und A. Strutz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1328 (1896); F. Krafft, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1334 (1896). Vgl. auch R. Scheuble und E. Löbl, Mh. **25**, 309 (1904).

[3]) M. Hartmann und H. Kägi, Angew. Chem. **41**, 127 (1928).

[4]) „Saure Seifen" nach Hartmann[3]) sind nicht zu verwechseln mit den bei der Hydrolyse von Alkalisalzen entstehenden sauren fettsauren Salzen (Mc Bain und Stewart, J. Chem. Soc. London **1927**, 1392).

kenntnisse alsbald in größtem Stil auszubauen verstanden.

Hiermit ist die Bedeutung dieser Stoffklasse aber keineswegs erschöpft. Die langkettigen Ammoniumsalze zeigten bei der Prüfung ihrer Einwirkung auf Mikroorganismen durch R. Doerr[5]) starke Giftigkeit. Ebenso wie die Saponine sind sie überdies starke Hämolytika. Die bakteriziden Eigenschaften, die sich in idealer Weise mit dem Seifencharakter verbinden, wurden dann insbesondere von G. Domagk[6]) und Mitarbeitern zum Gegenstand großangelegter Untersuchungen gemacht, durch welche der Praxis eine Reihe neuer, hochwirksamer *Desinfektionsmittel* geschenkt wurden (Zephirol u. a.)[7]).

Eine Seife ist ein Stoff mit besonderer hydrophob-hydrophiler Struktur. In den normalen Seifen haben wir einen langen hydrophoben Alkylrest R, verbunden mit dem negativ geladenen hydrophilen Karbonsäurerest (VII). Hierher kann man auch die gallensauren Salze rechnen. Den gleichen Aufbau haben die Fettalkohol-Sulfonate (VIII) und die höheren Alkyl-sulfosauren Salze (IX), deren wertvolle Seifeneigenschaften bekannt sind.

R—COO— R—O—SO_3^- R—SO_3^-

VII VIII IX

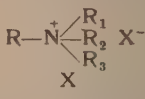
In den langkettigen Ammoniumsalzen (IV, VI, X) trägt dagegen der Alkylrest R *nicht eine negative, sondern eine positive Ladung.* Zu derartigen kationischen Seifen kann man auch höhere

Sulfoniumsalze ($R—\overset{+}{S}R_1R_2\ X^-$),

Phosphoniumsalze ($R—\overset{+}{P}R_1R_2R_3\ X^-$),

Arsoniumsalze ($R—\overset{+}{As}R_1R_2R_3\ X^-$)

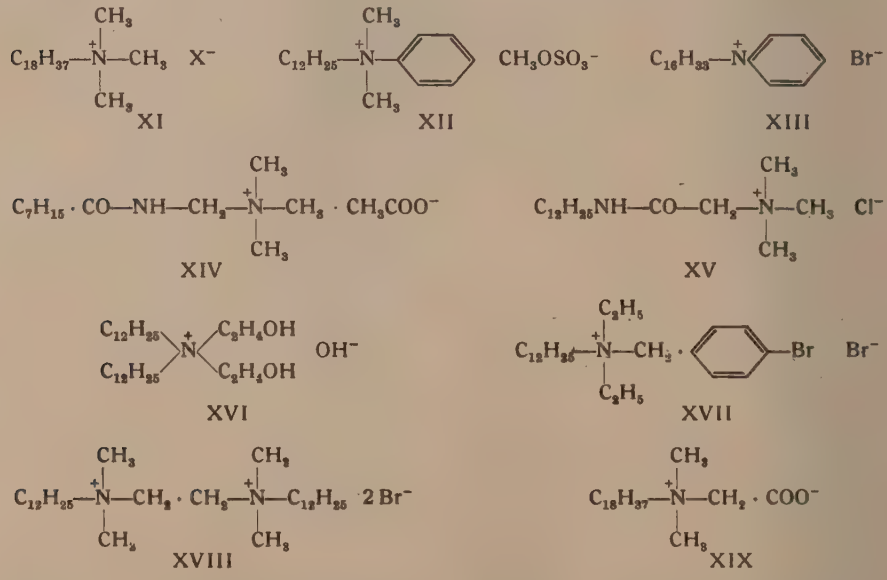
rechnen, von denen sich erwiesen hat, daß sie den Ammoniumsalzen X vergleichbare Eigenschaften besitzen.



Um diese kationischen von den normalen anionischen Seifen zu unterscheiden, hat man für sie die Bezeichnung „*invertierte Seifen*" oder kurz „*Invertseifen*" geprägt[8]).

Chemie und Technologie der Invertseifen.

Fast alle technisch brauchbaren Invertseifen sind quartäre Ammoniumverbindungen, deren hydrophober Teil durch einen längeren Alkyl- oder Aralkylrest gegeben ist (XI, XII). Dieser kann durch die Gruppierungen —CO—, —CO—NH—, —O—CO—NH—, —NH—CO—NH—, auch durch —S—, —O— oder —NH— unterbrochen sein (Beispiele: XIV, XV, auch VI). Die Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen können hydroxyliert (XVI), halogeniert (XVII) oder nitriert sein und so fort. Der Stickstoff kann rein aliphatisch (XI) oder aliphatisch-aromatisch (XII), aber auch heterozyklisch (XIII), als Ammonium- oder Betainstickstoff (XIX) vorliegen. An Stelle eines Restes können auch zwei hydrophobe Reste am Stickstoff angreifen (XIV). — Aus dieser Vielfalt, die sich noch beliebig erweitern läßt (z. B. XVIII)[9]), ergeben sich für den synthetisch arbeitenden Chemiker kaum erschöpfliche Möglichkeiten, die in einer fast unübersehbaren Zahl von Patenten des In- und Auslandes ihren Niederschlag gefunden



XI XII XIII

XIV XV

XVI XVII

XVIII XIX

[5]) R. Doerr, zit. nach M. Hartmann und H. Kägi[3]).

[6]) G. Domagk, Dtsch. med. Wschr. **1935** I, 829; DRP. 680599, 682441.

[7]) I. G. Farbenindustrie A. G., DRP. 627880, 638005, 681850, 682393, 685321 u. a.

[8]) Vgl. R. Kuhn und H. J. Bielig, Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 1080 (1940); ferner F. Krafft und H. Strutz, loc. cit.[2]): Diese Salze können „in ihrer Zusammensetzung geradezu als eine Umkehrung der Seifen" betrachtet werden.

[9]) Die Aufstellung ist natürlich unvollständig.

haben[10–15]). Durch die Möglichkeit geringfügiger oder tiefgreifender Änderungen im Molekül einer gegebenen Invertseife können deren Eigenschaften in bestimmter Weise abgewandelt werden.

Die technische Synthese geht vielfach von den höheren Fettsäuren (C_8—C_{18}) oder deren Hydrierungsprodukten, den Fettalkoholen, aus. Es sind aber auch Synthesen beschrieben worden, die eine Umgehung der wertvollen Fettsäuren ermöglichen[16]).

Zahlreich sind die technischen Anwendungsmöglichkeiten der Invertseifen. Ihre bereits erwähnte Giftwirkung gegenüber Mikroorganismen hat sie zu ausgezeichneten *Desinfektionsmitteln*[17]) gemacht. Sie sind ferner zum Mottenschutz von Textilien, Pelzwerk, Haaren und Leder geeignet[18]), sowie als *Konservierungsmittel* zur Bekämpfung von Schimmelpilzen und Schädlingen aller Art. Sie werden verwendet als *Wasch-, Netz-, Emulgier-* und *Schaummittel*. Die *Textilindustrie* bedient sich ihrer zum *Hydrophobieren* von Textilfasern[19]) und auch zur Verminderung der Schrumpfbarkeit von Textilgut. In der *Färberei*[20]) fanden sie Eingang zur Vorbehandlung der Faser bei Verwendung von Farbstoffen mit geringer Affinität zum Färbgut. Auch als Zusatz zum *wässerigen Anteigen* trockner Pigmente können Invertseifen dienen[21]). Schließlich ist ihre erfolgreiche Anwendung im *Schaumschwimmverfahren* zur Aufbereitung von Erzen[22]) beschrieben worden[9]).

Physikalisch-chemisches Verhalten der Invertseifen.

Von großem Interesse ist die starke *Verminderung der Oberflächenspannung* des Wassers auf Zusatz von Invertseifen, auf welche M. Hartmann und H. Kägi[3]) hingewiesen haben. R. Kuhn und Mitarbeiter, welche in den letzten Jahren eine Reihe von Untersuchungen[23]) über Invertseifen durchführten, bestimmten die Tropfenzahl wässeriger Invertseifen-Lösungen (stalagmometrisch)[24]). Danach hängt die Oberflächenaktivität von der Größe des hydrophoben Restes ab. Bei einer bestimmten Größe wird ein deutliches Maximum erreicht. Ist der Ammoniumstickstoff mit einem langkettigen Alkylrest verbunden, so liegt das Maximum bei $R=C_{16}H_{33}$ bis $C_{18}H_{37}$. Da gewisse Invertseifen, welche am quartären N zwei längere Alkylreste tragen, hinsichtlich der Tropfenzahl ihrer Lösungen gegenüber den vorerwähnten mit nur einem langkettigen Rest noch überlegen sind, wurde hier der Zusammenhang genauer untersucht. Es wurden mehrere Methylbenzyl-

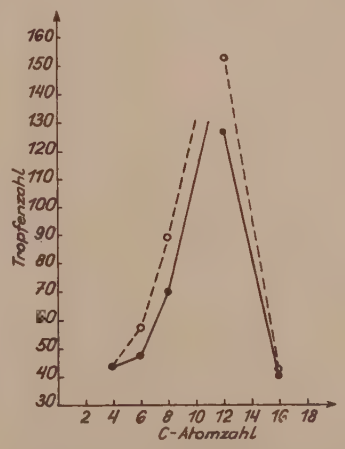


Fig. 1. Tropfenzahlen der Methyl-benzyl-dialkyl-ammoniumchloride in Wasser.
0,01-n. Lsg. -------- 0,001-n. Lsg. ———

[10]) Invertseifen mit mindestens 1 langkettigen, unsubst. Alkyl- oder Aralkylrest: z. B. (XI) E. J. du Pont, Austr. P. 25056; (XII) J. R. Geigy, Schweiz. P. 200669; Brit. P. 509542; (XIII) Imp. Chem. Ind., Franz. P. 400239; H. Th. Böhme, Franz. P. 772788; ferner [15]).

[11]) Invertseifen mit unterbrochenem Alkyl- oder Aralkylrest: z. B. (XIV) E. J. du Pont, USAP. 2146408; (XV) Dtsch. Hydrierwerke, Brit. P. 504429; ferner [15]).

[12]) Invertseifen mit hydroxylierten, halogenierten (und so fort) Substituenten: z. B. (XIV) Zschimmer und Schwarz, Franz. P. 836280; (XVII) I. G. Farbenindustrie, Brit. P. 458033; ferner [15]).

[13]) Invertseifen mit mehreren quart. Ammoniumgruppen: z. B. (XVIII) I. G. Farbenindustrie, Holl. P. 41958; ferner [15]).

[14]) Betaine: z. B. (XIX) E. J. du Pont, Brit. P. 477981; ferner [15]).

[15]) Siehe ferner Patente der I. G. Farbenindustrie A. G., Dtsch. Hydrierwerke A. G., Böhme Fettchemie-A. G., Ges. f. Chem. Industrie-Basel, I. R. Geigy, E. J. du Pont, Imperial Chem. Industries, Röhm und Haas u. a.

[16]) Vgl. z. B. O. Westphal und D. Jerchel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 1002 (1940).

[17]) G. Domagk, loc. cit.[6]); H. Hornung, Z. Immunitätsforschg exp. Therap. **84**, 119 (1935); Fortschr. Therap. **16**, 384 (1940); K. Heinze, Chemiker-Ztg. **46**, 403 (1936); F. P. Leusden und R. Döring, Zbl. Bakter. Abt. I **142**, 197 (1939); T. Sabalitschka und G. Maus, Pharmaz. Zentralhalle **80**, 321 (1939); F. Neufeld, Münch. med. Wschr. **87**, 1360 (1940); Dtsch. Hydrierwerke, Franz. P. 844136; P. G. Heinemann, J. Amer. Pharmac. Assoc. **26**, 711 (1937); C. G. Dunn, Amer. J. Hyg. **26**, 46 (1937); Proc. Soc. exp. Biol. Med. **37**, 661 (1938).

[18]) H. Th. Böhme, Österr. P. 146015; Franz. P. 414299.

[19]) E. Götte, Kolloid-Z. **99**, 123 (1942), und zwar auf S. 126. Vgl. auch A. Chwala und A. Martina, Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, 4. Bd. (Wien 1939), S. 57.

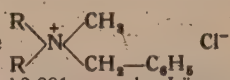
[20]) H. Peters, Text. Colorist **59**, 441 (1937); I. G. Farbenindustrie, Franz. P. 782143, 784276; Brit. P. 434810; Böhme Fettchemie, DRP. 694943; E. J. du Pont, USAP. 2123740.

[21]) I. G. Farbenindustrie, Franz. P. 832962.

[22]) E. J. du Pont, Austr. P. 25056.

[23]) R. Kuhn und Mitarbeiter, „Über Invertseifen", 1. Mitt., Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 1080 (1940); 10. Mitt., D. Jerchel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 75 (1942).

[24]) Vgl. R. Kuhn, D. Jerchel und O. Westphal, Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 1095 (1940) und die folgenden Mitteilungen.

dialkyl-ammoniumchloride  synthetisiert und in 0,01 und 0,001 normalen Lösungen gemessen. Das Ergebnis zeigt Fig. 1. (Die Verbindungen mit $R = C_{10}H_{21}$ und $C_{11}H_{23}$ standen nicht zur Verfügung.) Das Maximum liegt in der Gegend C_{11}.

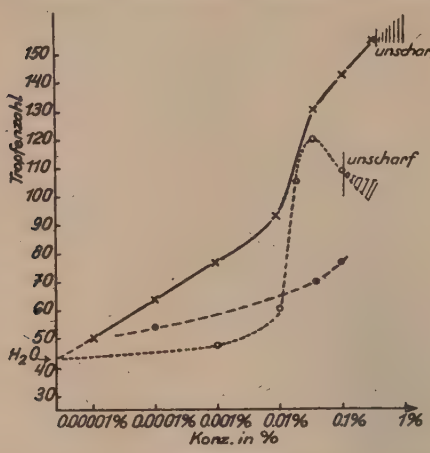


Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung.
×——× Didodecyl-methyl-benzyl-ammoniumchlorid
●——● Dodecyl-dimethyl-benzyl-ammoniumbromid
o····o Natriumsalz der Dodecyl-malein-estersäure

Fig. 2 zeigt den Verlauf der Tropfenzahlkurve für Methyl-benzyl-didodecyl-ammoniumchlorid bei verschiedener Verdünnung. Wie man sieht, ist die genannte Invertseife noch in einer Verdünnung von 1:1 Million deutlich nachweisbar (50 Tropfen, gegenüber 44 Tropfen für reines Wasser) [25]. Zum Vergleich ist in Fig. 2 die Tropfenzahlkurve einer anionischen Seife, des Natriumsalzes der Dodecyl-malein-estersäure $C_{12}H_{25}$—O—CO—CH=CH—COONa angeführt. Entsprechend ist auch die Schaumfähigkeit vieler Invertseifen eine außerordentliche und den besten echten Seifen überlegen, vermutlich, weil die letzteren in hohen Verdünnungen vollkommen hydrolysiert oder durch CO_2 zersetzt sind[3]). Die genannten Eigenschaften der Invertseifen sind weitgehend p_H-unabhängig. Die Verfasser haben Tropfenzahlkurven bei verschiedenem p_H (im sauren und alkalischen Gebiet) aufgenommen; die einzelnen Kurven zeigten nahezu das gleiche Bild[26]).

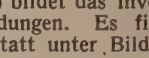
Die *kolloiden Eigenschaften* von Seifenlösungen hat schon F. Krafft[3]) beobachtet. Um nachzuweisen, daß es sich hier um einen allgemeinen Effekt handelt, zog Krafft auch *Invert*seifen zur Untersuchung heran. Er zeigte, daß Invertseifen — wie echte Seifen — bei der Molekulargewichtsbestimmung in Wasser anomal hohe Werte ergeben (Siedepunktserhöhung). Mit der Zunahme der Länge des hydrophoben Restes wird der Effekt immer deutlicher, der im übrigen konzentrationsabhängig ist. Die Äquivalentleitfähigkeit wässeriger Invertseifenlösungen[27]) steigt beträchtlich mit zunehmender Verdünnung; konzentriertere Lösungen zeigen *sehr* geringe Äquivalentleitfähigkeit, verglichen mit starken Elektrolyten wie KCl.

Man kann die kolloiden Eigenschaften von Invertseifenlösungen auch durch den folgenden Versuch demonstrieren[28]): manche Invertseifen können durch Lösen in sehr wenig Alkohol und Hinzufügen von Wasser in eine Art „übersättigte" Lösung überführt werden, welche nach längerem Stehen zu mehr oder weniger zähen Gallerten erstarrt.

Die geschilderten Erscheinungen finden ihre Erklärung in der Tatsache, daß die Seifenmoleküle sich in wässeriger Lösung zu sog. *Mizellen* zusammenlagern [Hartley[27])].

Es gibt Invertseifen, welche praktisch in jedem Lösungsmittel löslich sind, sowohl in ausgesprochen hydrophoben Mitteln wie Benzin oder Äther, gleichzeitig aber auch in Wasser. Solche Invertseifen sind hervorragende Emulgierungsmittel (vgl. Fußnote 3).

Mit höhermolekularen Anionen (gallensauren oder fettsauren Salzen) bildet das Invertseifenkation schwerlösliche Verbindungen. Es findet offenbar doppelte Umsetzung statt unter Bildung von



Wirkung von Invertseifen auf Eiweißkörper.

M. L. Anson[29]) beobachtete, daß Seifen eine Reihe von Eiweißkörpern (Eialbumin, Methämoglobin) am isoelektrischen Punkt *denaturieren* und das denaturierte Protein in Lösung halten. In genügend hoher Konzentration können einige Seifen die Fällung denaturierter Proteine durch Trichloressigsäure, Phosphorwolframsäure u. a. verhindern. Unter den von Anson geprüften Seifen befand sich auch eine Invertseife (Präparat QB der Fa. du Pont), deren Formel nicht angegeben ist. Zur Denaturierung[30]) von 10 mg Ochsen-Methämoglobin in 10 ccm Lösung ($p_H = 8$) wurden gebraucht:

Natrium-dodecylsulfat	2 mg
Dodecylsulfosaures Na	6 mg
Invertseife QB (du Pont)	10 mg
Glykocholsaures Na	25 mg
Taurocholsaures Na	25 mg

Es kann gezeigt werden, daß bei der Denaturierung ein großer Teil der Seife an das Protein gebunden wird. Eine Erklärung des Denaturierungseffektes gibt Anson nicht. Zur Auflösung denaturierter Proteine (am I. P.) durch Seifen meint er: „Diese Mittel sind alle extrem oberflächenaktiv und ihre hydrophoben Gruppen können sich mit hydro-

[25]) Vgl. hierzu auch die Tropfenzahl-Kurve eines Sulfoniumsalzes. R. Kuhn und O. Dann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 73, 1092 (1940).

[26]) Unveröffentlicht.

[27]) G. S. Hartley, Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts, a study of micele formation (Paris 1936). Daselbst Literatur: E. Pfankuch und G. A. Kausche, Biochem. Z. 312, 76 (1942).

[28]) O. Westphal, Ber. Dtsch. chem. Ges. 74, 1366 (1941).

[29]) M. L. Anson, Science 90, 256 (1939); J. gen. Physiol. 23, 239 (1939).

[30]) Die Denaturierung von Methämoglobin wurde optisch verfolgt: Natives MH besitzt eine starke Bande im Roten, denaturiertes MH zeigt keine Bande im Roten. Auch Löslichkeits- und fermentative Verdauungs-Teste wurden herangezogen.

phoben Partikeln vereinigen (combine), wobei diese hydrophoben Partikel von hydrophilen Gruppen umgeben sind".

Tabelle I. Fällbarkeit von Eiweißkörpern durch Dodecyl-dimethyl-benzyl-ammoniumbromid in verd. Schwefelsäure (als Kation), in destill., CO_2haltigem Wasser (p_H 5—6) und in verd. Sodalösung (als Anion). Je 2 ccm Proteinlösung (10—20 mg) + 1 ccm 1proz. Invertseifen.

Protein	I.P. (p_H)	Fällbarkeit		
		Kation	p_H 5-6	Anion
Pepsin	2,7—3,0	—	+	+
Kasein	4,6	—	+	+
Gelatine	4,8	—	+	+
Eieralbumin	4,9	—	+	+
Serumalbumin	4,9	—	(+)	+
Urease	5,0—5,1	—	+	+
Oxyhämozyanin	5,1	—	+	+
Gelbes Ferment	5,2	—	—	+
Trypsin	5,0—8,0	—	—	+
Insulin	5,3—5,8	—	—	+
Katalase	5,6	—	—	+
Pseudoglobulin	5,8	—	—	+
Oxyhämoglobin	6,7	—	—	+
Globin	8,1	—	—	+
Salmin	12,0—12,1	—	—	—[32])

Eine eingehende Untersuchung des Verhaltens von Proteinen gegenüber Invertseifen unternahmen R. Kuhn und H. J. Bielig[31]). Sie zeigten, daß alle untersuchten Eiweißkörper durch sehr verdünnte Invertseifenlösungen (Konz. 1:1000—1:50000) gefällt werden. Eine Fällung wird indessen *nur auf der alkalischen Seite des isoelektrischen Punktes* (I. P.) beobachtet, d. h. *nur die negativ geladenen Proteidionen reagieren mit den positiv geladenen Molekeln der Invertseife*. Ob man also bei einem bestimmten p_H einen Eiweißkörper fällen kann oder nicht, hängt lediglich von der *Lage seines* I. P. ab. Liegt der I. P. in der Nähe des Neutralpunktes, so spielt schon die Verschiebung des p_H durch den CO_2-Gehalt der Lösungen eine Rolle. In der Tabelle I sind die Fällungsversuche mit einigen Proteinen und Chromoproteiden, deren I. P. bekannt ist, angegeben.

Die frisch gefällten Proteine gehen zum Teil bei Erhöhung der Invertseifenkonzentration wieder in Lösung. Am Eialbumin konnten Kuhn und Bielig zeigen, daß eine Invertseifen-Konzentration von 1:15000, welche noch nicht zur Ausfällung des Proteins führt, bereits chemische Veränderungen des Eiweißkörpers verursacht: freie SH-Gruppen treten auf[33]) (beginnende Denaturierung). In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen haben E. Pfankuch und G. A. Kausche[34]) die Wirkung von Invertseifen auf gelöste Proteine durch Trübungsmessung verfolgt (Tabelle II).

Tabelle II. Trübungsmessungen.
Proteinkonzentration 0,04 Proz.; Messung 4 Stunden nach Ansatz; relative Trübungswerte, bezogen auf unbehandelte Proteinlösung = 100. Invertseife: Hexadecyl-benzyl-piperidinium-chlorid; p_H = 7.

Invertseifenkonzentration	1:200	1:1000	1:3300	1:10000	1:33000	1:100000	1:500000
Laktalbumin	350	550	700	Fällg.	1500	260	—
Ovalbumin	—	220	450	Fällg.	—	2500	240

Der Mechanismus der Proteinfällung wird diskutiert. Bei der Wiederauflösung gefällter Proteine durch höhere Konzentrationen von Invertseifen werden die Eiweißkörper nach Pfankuch und Kausche, vermutlich durch Adsorption von Invertseifen-Kationen, bis zu recht erheblichen Ladungsbeträgen umgeladen.

Eine Reihe von *Symplexen* (zusammengesetzte Eiweißkörper) werden durch Invertseifen zerlegt[31]).

So wird der ternäre Echinochromsymplex aus den Eiern einer Seeigelart[35]) in *neutraler* und *soda-alkalischer* Lösung in einen denaturierten binären Komplex übergeführt, welcher den gesamten Farbstoff noch enthält. Auf Zusatz von Invertseife zur *essigsauren* Lösung, in welcher der Symplex (ohne Invertseife) vollkommen beständig ist, wird dagegen der Farbstoff augenblicklich abgespalten und kann nun quantitativ durch Äther ausgeschüttelt werden. Der ungefärbte Träger, der dabei in Lösung bleibt, kann anschließend durch Sodazusatz gefällt werden. Die durch Invertseife verursachte *Abspaltung des Farbstoffes* einerseits, die *Ausfällung der Eiweißkomponente* andererseits, sind also *getrennte* Vorgänge, und beide in verschiedener Weise p_H-*abhängig*.

Aus einer gereinigten Chloroplastinlösung (aus Hortensienblättern) konnten nach Zusatz von Invertseife die Chlorphylle und Carotinoide durch Äther und Benzin glatt ausgeschüttelt werden[36]). Ohne Invertseife geht kein Farbstoff in diese Lösungsmittel[37]).

Von praktischer Bedeutung ist die Beobachtung, daß das Carotin aus Karotten, wo es zum großen Teil in Form eines Symplexes vorliegt, nach Zusatz von Invertseife zum frischen, zerkleinerten Material nahezu quantitativ mit Petroläther ausgezogen werden kann, wobei in einer Stufe sehr reines, kristallisiertes Carotin gewonnen wird[31, 38])! In ähnlicher Weise kann man

[31]) R. Kuhn und H. J. Bielig, Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 1080 (1940).

[32]) Das p_H 12,0—12,1 wird in der soda-alkalischen Lösung nicht erreicht.

[33]) Die Lösung entfärbt Porphyrindin. Vgl. R. Kuhn und P. Desnuelle, Z. physiol. Chem. **251**, 14 (1938).

[34]) E. Pfankuch und G. A. Kausche, Biochem. Z. **312**, 75 (1942).

[35]) R. Kuhn und K. Wallenfels, Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 458 (1940); K. Wallenfels, Österr. Chem. Ztg. **19/20**, 8 (1940).

[36]) Um 1 Mol Chlorophyll abzuspalten, bedarf es mindestens 30 Mole Invertseife (Dodecyl-dimethyl-sulfoniumjodid).

[37]) Vgl. hierzu E. L. Smith, Science **88**, 170 (1938).

[38]) R. Kuhn und H. J. Bielig, DRP. 719845.

in einem Aufarbeitungsgang reines, kristallisiertes Lycopin aus frischen Tomaten extrahieren.

Durch echte Seifen wie Natriumpalmitat oder durch Natrium-dodecyl-sulfat findet in vergleichbaren Konzentrationen weder Eiweißfällung noch Symplexspaltung statt, wie an Chloroplastinlösungen demonstriert werden kann[39]).

Das Spaltungsvermögen gegenüber Symplexen, wie auch die Eiweiß fällende Wirkung steht in Beziehung zur Oberflächenaktivität der Invertseifen. Eine direkte Proportionalität konnte jedoch nicht beobachtet werden[40]). Eine besondere chemische Spezifität hat sich nicht auffinden lassen.

Die Mehrzahl der von Kuhn und Bielig untersuchten *Chromoproteide* (gelbes Ferment, Oxyhämoglobin, Oxyhämozyanin, Katalase, Ferritin) ließ sich durch Invertseifen nicht in Träger und prosthetische Gruppe zerlegen. Nur Ovoverdin (aus Hummereiern) wurde durch Dodecyl-dimethyl-benzyl-ammoniumbromid (1:20000!) in Protein und Astaxanthin gespalten. Das Protein blieb dabei in Lösung und fiel erst bei 10fach höherer Invertseifen-Konzentration. Die fermentative Wirksamkeit der Katalase (aus Pferdeleber, I. P. = 5,6) wird in neutraler und schwach saurer Lösung durch die erwähnte Ammoniumverbindung in Konzentrationen bis zu 2 Proz. *nicht* gehemmt. Katalase ist in schwach soda-alkalischer Lösung normalerweise gut wirksam, mit Invertseife (1:500) findet dagegen Fällung statt, und eine Zersetzung von H_2O_2 ist dann nicht mehr wahrnehmbar.

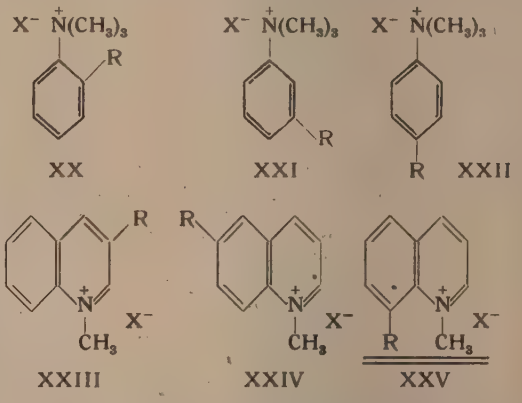
Biologische Wirkungen von Invertseifen.

Es lag nahe, die Wirkung von Invertseifen auf den Ablauf biologischer Prozesse zu untersuchen. Hier eröffnet sich ein weites Gebiet, das wohl erst in den Anfängen seiner Erschließung steht. Die ausgeprägte *bakterizide Wirkung* der Invertseifen[17]) äußert sich in Konzentrationen, die von der gleichen Größenordnung sind, wie sie zur Spaltung von Symplexen und Fällung von Protein-Anionen angewendet werden müssen (1:1000—1:50000). „Daraus ist zu schließen, daß beide Erscheinungen in einem ursächlichen Zusammenhang stehen und die Theorie der Desinfektionswirkung auf die Erklärung der Reaktionen von Invertseifen mit den Anionen der Zellproteine und den Symplexen, die in den Bakterien vorkommen und für diese lebenswichtig sind, hinauslaufen wird“[31]).

R. Kuhn und Mitarbeiter führten Untersuchungen über die *chemische Spezifität* der bakteriziden Wirkung von Invertseifen durch.

Unter standardisierten Bedingungen wurden diejenigen Konzentrationen der Invertseife bestimmt, welche nach 2 (bzw. 4, 6)-tägiger Einwirkung auf Milchsäurebakterien (Streptobact. plantarum), deren *Wachstum vollständig hemmten*. Das Wachstum wurde durch lichtelektrische Trübungsmessung an genormten Gläsern kontrolliert. Als Vergleichssubstanz diente jeweils Dimethyl-benzyl-dodecyl-ammoniumbromid[41]). Diese Methode gab im allgemeinen sehr gut reproduzierbare Werte. Andererseits wurden diejenigen Konzentrationen Invertseife ermittelt, welche pathogene Erreger (Staphylokokken, Strepto- und Pneumokokken, Paratyphus-, Diphtherie-, Coli- und Friedländer-Bakterien) nach 5 (bzw. 10) Minuten langer Einwirkung sicher *töteten*.

Diese Untersuchungen haben ergeben: Veränderungen in der Struktur von Invertseifen, wie sie durch die Formelbilder XX—XXII und XXIII—XXV gegeben sind, beeinflussen größenordnungsmäßig die Wirksamkeit nicht[42, 43]).



Deutlich ist der Einfluß der *Kettenlänge* von R bei jedem Invertseifen-Typ[40, 44]), Betrachtet man Invertseifen, in denen ein Alkylrest variiert wird, z. B. Alkyl-dimethyl-sulfoniumjodide, so kann man für gewisse Bakterien (Coli) ein Maximum bei bestimmter Kettenlänge feststellen, während für andere (Staphylokokken) mit steigender Kettenlänge (bis C_{18}) die Wirkung sukzessive zunimmt. Für Dialkyl-methyl-benzyl-ammoniumchloride liegt das Maximum im allgemeinen bei der Dioctyl- (Tabelle III), für

Tabelle III. Tötungsgrenzen. Konzentration der Dialkyl-methyl-benzyl-ammoniumchloride, bei welcher nach 10 Minuten langer Einwirkung (bei 20°) die Erreger getötet werden.

Alkyl	Staph.	Paraty.B	Coli	Diphth.	Friedl.
C_4	1:800	1:1600	1:1600	1:800	1:1600
C_6	1:800	1:1600	1:2400	1:800	1:2400
C_8	1:38400	1:6400	1:25600	1:51200	1:25600
C_{12}	1:4800	1:6400	1:6400	1:25600	1:3200
C_{16}	1:3200	1:800	1:3200	1:3200	1:3200

[39]) Dagegen wirken z. B. gallensaure Salze (Na-Desoxycholat) gegenüber Invertseifen antagonistisch. Invertseifen verhindern in höherer Konzentration (2—10 Proz.) die Hitzekoagulation mancher Eiweißkörper (z. B. Oxyhämoglobin, gelbes Ferment). Nach Zusatz äquivalenter Mengen Na-Desoxycholat und Invertseife (je 2proz. Lösungen) werden diese Eiweißkörper in der Hitze koaguliert (Salzbildung zwischen den beiden Seifen-Ionen?).

[40]) Vgl. R. Kuhn und O. Dann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 73, 1092 (1940) und [31]).

[41]) Diese Invertseife entspricht in ihrer Wirkung ziemlich genau dem „Zephirol“ des Handels, welches ein Gemisch von Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchloriden darstellt, das die den natürlichen Fettsäuren entsprechenden Alkyle mit 8—18 C-Atomen enthält.

[42]) R. Kuhn und D. Jerchel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 73, 1100 (1940).

[43]) R. Kuhn und O. Westphal, Ber. Dtsch. chem. Ges. 73, 1105 (1940).

[44]) R. Kuhn, D. Jerchel und O. Westphal, Ber. Dtsch. chem. Ges. 73, 1095 (1940).

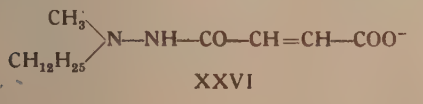
Milchsäurebakterien bei der Didodecyl-Verbindung. Im letzteren Falle geht die Hemmungswirkung der Kapillaraktivität parallel.

Von Interesse erschien es, Ammoniumverbindungen zu untersuchen, welche heterozyklisch gebundenen quartären Stickstoff enthalten. Es wurden Triazolium-[45]) und Tetrazoliumsalze[46]) dargestellt. Die eingehende Prüfung aller dargestellten Invertseifen hat zu der Überzeugung geführt, daß die *Spezifität* der bakteriostatischen wie der bakterientötenden Wirkung eine *sehr geringe* ist. Bei *optimaler* Kettenlänge der in das Molekül eingeführten Alkylgruppen sind *alle untersuchten Invertseifen in der gleichen Größenordnung wirksam*[47]): Wachstumshemmend gegenüber Milchsäurebakterien (2 Tage lange Einwirkung) in Konzentrationen von 1 : 400000 bis 1 : 1600000; tötend gegenüber den genannten pathogenen Erregern (10 Minuten lange Einwirkung) 1 : 10000—1 : 50000.

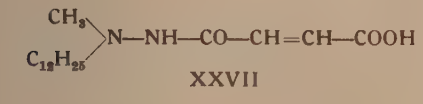
Die Kombination der Tetrazoliumverbindungen mit Sulfamidgruppen[48]) steigert die Wirksamkeit nicht. Hydraziniumsalze[49]) entfalten die gleiche Wirksamkeit wie vergleichbare Ammoniumsalze.

In der *Humanmedizin* kommen Invertseifen nur für äußerliche Behandlung in Frage. Sie haben sich hier in vielen Fällen bewährt (zur Desinfektion stark verschmutzter Haut- und Schnittwunden usw.). Innerlich genommen sind diese Mittel praktisch unwirksam[50]).

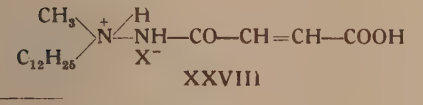
Echte Seifen, Sulfonate, sulfosaure Salze und andere anionische Seifen sind gegenüber Mikroorganismen — wenn überhaupt[51]) — weit weniger wirksam. O. Westphal[49]) synthetisierte ein Hydrazinderivat, welches den Charakter eines amphoteren Elektrolyten hat: in alkalischer und neutraler Lösung liegt das Anion XXVI (echte Seife), in schwach saurer (p_H 4—6,5) die undissoziierte Säure XXVII bzw. das Zwitterion und in mäßig bis stark saurer Lösung das Kation XXVIII (Invertseife) vor. Die Invertseife (XXVIII) ist gegenüber Staphylokokken stark bakterizid, die Seife XXVI ist ohne Wirkung.



XXVI



XXVII



XXVIII

[45]) R. Kuhn und O. Westphal, Ber. Dtsch. chem. Ges. 73, 1109 (1940).

[46]) R. Kuhn und D. Jerchel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 74, 941 (1941).

[47]) Die in der unter [45]) zitierten Arbeit angegebenen hohen Werte für N-Dodecyl-benztriazoliumsalze konnten bei wiederholter Prüfung nicht bestätigt werden, sie sind zu reduzieren.

[48]) D. Jerchel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 75, 75 (1942).

[49]) O. Westphal, Ber. Dtsch. chem. Ges. 74, 1365 (1941).

B. F. Miller und Z. Baker[50]) zeigten, daß Invertseifen in Konzentrationen von 1:3000—1:30000 den *Stoffwechsel* von Bakterien hemmen. Anionische Seifen hemmten nicht oder nur ausnahmsweise. Die Hemmung soll bei Verschiebung des p_H nach dem alkalischen Gebiet zunehmen. D. Jerchel[48]) untersuchte die Wirkung einzelner Invertseifen auf die *Glykolyse* von Mikroorganismen. In der Tabelle IV sind die Hemmungswerte (in Prozenten) angegeben, welche an Milchsäurebakterien mit festgelegter Glykolysefähigkeit erhalten wurden.

Tabelle IV.

Invertseife	Konzentrationen 1:1000	1:10000	1:100000
	Proz.	Proz.	Proz.
2,3-Diphenyl-5-hexyl-tetrazoliumchlorid	100	61	
2-Phenyl-3-p-sulfamido-phenyl-5-hexyl-tetrazoliumchlorid	100	83,5	
2,3-Diphenyl-5-undecyl-tetrazoliumchlorid		100	67
2-Phenyl-3-p-sulfamido-phenyl-5-undecyl-tetrazoliumchlorid		100	51
Zephirol		100	54
Dimethyl-benzyl-dodecyl-ammoniumbromid		100	51

Man sieht, daß die Undecyl-tetrazolium-Verbindung dem Hexylanalogen um eine Zehnerpotenz überlegen ist (Kettenlänge). Auch die *Atmung* von Milchsäurebakterien wird beeinflußt[52]).

Neuerdings haben E. Pfankuch und G. A. Kausche[34]) die Einwirkung von Invertseifen auf *Virus-Proteine* untersucht[53]). Zwei Wirkungen sind hier zu beobachten: die *aggregierende* und die *virusinaktivierende* Wirkung, welche in vielen Fällen weitgehende Parallelität zeigen. Sie können am Tabak-Mosaik-Virus leicht verfolgt werden, die erstere durch Trübungsmessungen, die letztere durch Bestimmung der Infektiosität. Die wirksamste Invertseife (Octadecyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid) fällte das Virusprotein noch in einer Konzentration von 1:10000 und gab noch eine deutliche Trübungszunahme der Viruslösung (Viruskonzentration 0,04 Proz.) in einer Verdünnung von 1:330000! (vgl. Tabelle II). Eine besondere Virusspezifität einzelner Invertseifen wurde nicht gefunden. Nach Pfankuch und Kausche ist die aggregierende Wirkung der Invertseifen jedoch nicht die Ursache der Virusinaktivierung, welche durch die Aggregation nur begünstigt wird. Denn diese Autoren zeigten, daß manche Invertseifen in be-

[50]) B. F. Miller und Z. Baker, Science 91, 624 (1940).

[51]) Vgl. P. B. Cowles, Yale J. Biol. Med. 11, 33 (1938), welcher fand, daß einige anionische Seifen gegenüber grampositiven Erregern wirksam sind.

[52]) Z. Baker, R. W. Harrison und B. F. Miller, J. exp. Med. 72, 249 (1940).

[53]) Über die Einwirkung von Na-Dodecylsulfat auf Viruslösungen vgl. M. Sreenivasaya und N. W. Pirie, Biochem. J. 32, 1707 (1938); W. M. Stanley, Phys. Rev. 19, 527 (1939).

stimmten Konzentrationen stark inaktivierend wirkten, ohne den Dispersitätsgrad des Proteins zu verändern. Die Einwirkung der Invertseifen auf das Virusmolekül kann als einfache *Salzbildung* aufgefaßt werden. Sie ist *reversibel*, wobei die physikalisch-chemischen und biologischen Eigenschaften des TMV-Proteins erhalten bleiben.

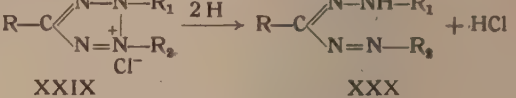
In der *Gen-Forschung* hat die Anwendung von Invertseifen zu interessanten Ergebnissen geführt. An der Grünalge Chlamydomonas konnte F. Moewus[54]) zeigen, daß die Einwirkung von 1-Dodecyl-3-äthyl-benztriazoliumbromid in manchen Fällen zu *Mutanten* führt, den gleichen, welche auch nach der Einwirkung von Röntgenstrahlen auftreten.

So kann das Gen M_0, welches die Ausscheidung des Androtermons durch die männlichen Gameten steuert, durch Invertseifen (Mutationsrate 0,004 Proz.) und Röntgenstrahlen (Mutationsrate 0,002 Proz.) inaktiviert werden. Es entstehen dabei Mutanten, die kein Androtermon ausscheiden, kein pikrocrocin-spaltendes Ferment mehr besitzen, die nicht mehr das ursprüngliche Mischungsverhältnis von cis- und trans-Gamon produzieren und welche geringeren Chlorophyllgehalt und herabgesetzte Vitalität aufweisen.

Vor kurzem haben Kuhn, Löw und Moewus[55]) über eine weitere Wirkung an dem gleichen Material berichtet. Behandelt man männliche und weibliche Gameten von Chlamydomonas f. simplex und f. typica mit einem Glykosid, welches die Autoren aus Crocus-Pollen isolierten, in Konzentrationen bis $1:6 \cdot 10^{12}$, so werden die Gameten unbeweglich und es kommt zur Abstoßung der Geißeln. In gleicher Art, wenn auch in höherer Konzentration ($1:10^8$) wirkt Zephirol.

In Analogie zu den Wirkungen niedermolekularer quartärer Oniumverbindungen wurden auch einige Invertseifen *pharmakologisch* untersucht. Die curarinartige Wirkung von Alkyl-trimethyl-ammoniumjodiden[56]) fällt mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes. Die Octyl-Verbindung ist noch gut wirksam, die Dodecyl-Verbindung aber fast unwirksam. Erwähnt sei auch eine Untersuchung von J. Raventos[57]), in welcher von der Azetylcholin-verstärkenden Wirkung der niederen Alkyl-trimethyl-ammoniumsalze berichtet wird (Alkyl bis C_5H_{11}). Längerkettige Ammoniumsalze (mit C_8H_{17}) sind dagegen Antagonisten des Azetylcholins.

Einige Tetrazoliumverbindungen (XXIX) haben als *Indikatoren* in der *biologischen Chemie* besondere Bedeutung erhalten[58]). Durch phytochemische Reduktion entstehen aus ihnen die tiefrot gefärbten Formazane (XXX).



XXIX XXX

Wenn man Samen der Gartenkresse auf Filtrierpapier keimen läßt, welches mit einer Lösung 2,3-Diphenyl-5-methyl- oder 2,3-Diphenyl-5-undecyl-tetrazoliumchlorid getränkt ist, so färben sich die Keimblätter und die Vegetationszonen der Wurzelspitzen intensiv rot. Auch mit gärender Hefe läßt sich die zum Formazan (XXX) führende Hydrierung durchführen. Ebenso besitzen im Wachstum befindliche Milchsäure-, Friedländer- und Coli-Bakterien sowie Staphylokokken die hydrierende Fähigkeit. Anscheinend ist das sich bildende Formazan für die lebenden Objekte ungiftig. Kuhn und Jerchel[58]) sahen in dieser von farbloser zu roter Verbindung führenden Reduktion eine allgemeine Bedeutung als Indikationsreaktion, zumal die entstehende rote Formazanstufe — anders wie z. B. reduziertes Methylenblau — gegen Sauerstoff beständig ist. Sie bestimmten in Anlehnung an die Arbeiten J. B. Connants[59]) das ARP (anscheinende Reduktionspotential) durch vergleichende Reduktionsversuche für Diphenyl-hexyl-tetrazoliumchlorid bei p_H 7 und 20° zu etwa —0,20 Volt.

Diese Erfahrungen über die phytochemische Hydrierung machte sich neuerdings G. Lakon[60]) in einer Arbeit über den „Topographischen Nachweis der Keimfähigkeit von Getreidefrüchten durch Tetrazoliumsalze" zunutze. Hasegawa[61]) hatte festgestellt, daß sich keimfähige von nichtkeimfähigen Samen dadurch unterscheiden, daß nur die ersteren imstande sind, Lösungen von Natriumbiselenit zu rotem Selen zu reduzieren. Lakon verwendete diesen Befund für eine Keimfähigkeitsbestimmung, indem er die an den Wurzelanlagen entstehenden Färbungen auswertete. Für den allgemeinen Gebrauch waren aber Selenverbindungen wegen des immer nebenher entstehenden Selenwasserstoffs nicht geeignet. Die Methode wurde dann mit Erfolg auf Tetrazoliumsalze übertragen. Hier bewährte sich Triphenyl-tetrazoliumchlorid, welches besonders deutliche Färbungen gibt; das gebildete Formazan bleibt überdies an der Stelle seiner Bildung und geht nicht durch Diffusion in andere Bezirke über. Daher erlaubt die Methode eine Auswertung der Ergebnisse auch noch nach Tagen.

---

[54]) Zit. nach [31]). Chlamydomonas ist bezüglich des Stoffwechsels bei den Sexualvorgängen und der beteiligten Wirkstoffe das bestbekannte Objekt der Genetik. F. Moewus, Biol. Zbl. **60**, 143 (1940); Der Erbarzt **9**, 145 (1941).

[55]) R. Kuhn, I. Löw und F. Moewus, Naturwiss. **30**, 373 (1942).

[56]) H. R. Ing und W. M. Wright, Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **109**, 337 (1931); **114**, 48 (1934). L. Cowan, Nature **131**, 658 (1933).

[57]) J. Raventos, J. Physiol. **88**, Proc. 5 (1936); Quart. J. exp. Physiol. **26**, 361 (1937).

[58]) R. Kuhn und D. Jerchel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 949 (1941).

[59]) J. B. Connant, Chem. Rev. **3**, 1 (1927), Zusammenfassung.

[60]) G. Lakon, Ber. Dtsch. bot. Ges. (im Druck).

[61]) Zit. nach G. Lakon, Ber. Dtsch. bot. Ges. **57**, 191 (1939).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Groth, W., und P. Harteck-Hamburg, **Untersuchung von Adsorberoberflächen mit Hilfe von Xenonisotopen.** (Naturwiss. **29**, 535, 1941.)

Silikagel vermag Kohlenwasserstoffgemische viel besser zu trennen als aktive Kohle. Für die Adsorption von Xenonisotopen gilt das gleiche. Das wird zurückgeführt auf leichteren Platzwechsel auf Silikagel. — Bei der Bestimmung der Oberflächenbeschaffenheit von Adsorbentien können die radioaktiven Indikatoren durch Xenonisotopen ersetzt werden. R. E. Lg.

Tabor, D., **Desorption der Oberflächenschmelzen von Schmierölen.** (Nature [London] **147**, 609, 1941.)

Das in der letzten Zeit öfter behandelte Übergehen von gleichmäßigem in ruckweises Gleiten bei Erhöhung der Temperatur des flüssigen Films etwa 75° C über seinen Schmelzpunkt wird hier zu deuten versucht. Aber zwischen den drei Möglichkeiten: Desorption, Verlust der Orientierung im adsorbierten Film und einem Übergang in eine weniger dichte Packung wird noch nicht unterschieden. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Schwan, H.-Frankfurt a. M., **Dielektrisches Verhalten inhomogener Stoffe, insbesondere biologischer Körper, bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen.** (Ann. Physik [5] **40**, 509, 1941.)

Weiterführung der Messungen von B. Rajewsky. Auch hier wird zu entscheiden versucht zwischen der Inhomogenitätentheorie von K. W. Wagner (1924) und der Dipoltheorie von P. Debye (1929), die bekanntlich zu den gleichen Gleichungen führen. Die zuweilen versuchten Reinigungen, um einen Beweis gegen Wagner zu erbringen, hatten nicht vollkommen durchgeführt werden können. So hatten auch die kleinen Wassereinschlüsse in den Haarrissen von Wachs bei den Versuchen von R. W. Sillars noch sehr störend gewirkt. Aussichtsreicher schien eine Untersuchung des Temperaturmaximums der polaren Dielektrika, das Wagner nicht zu erklären vermag. Allerdings versagt auch dieses Kriterium, wenn infolge kleiner Dipolmomente nur ein geringes Absinken der DK mit der Temperatur erfolgt.

Das vorläufige Ergebnis der Messungen von Schwan an Blutkörperchen „spricht gegen die Annahme, daß den Blutkörperchen die Eigenschaften von Dipolen zuzuordnen ist". R. E. Lg.

Antonoff, G., M. Hecht und M. Chanin-New York, **Gleichgewichte in Phenol—Wasser-Systemen.** (J. physic. Chem. **45**, 791, 1941.)

Messung der Grenzflächenspannungen zwischen den beiden Schichten mit dem Steighöhenverfahren. Sie sind von der Temperatur abhängig. Das optische Verhalten kann nicht allein auf die Grenzflächenspannungen zurückgeführt werden. Dichteänderungen kommen dazu. Zur Deutung der letzteren werden molekulare Umwandlungen angenommen. [Es läge näher, hier an Beziehungen zu den Uri-Lloyd-Schichten zu denken. Phenol—Wasser-Systeme können manche Aufschlüsse über diese geben. Ref.] R. E. Lg.

Jung, Ch., **Untersuchungen über Semipermeabilität.** (C. R. Séances Soc. Physique Hist. nat. Genève **58**, 100, 1941.)

Durch Doppelbehandlung mit Ferrozyankupfer imprägniertes Cellophan ist für Harnstoff durchlässig, nicht aber für Glukose. R. E. Lg.

Staudinger, H.-Freiburg i. Br., **Kolloidik und makromolekulare Chemie.** (J. prakt. Chem. N. F. **160**, 245, 1942.)

Ein von beiden gewünschtes kritisches Referat vermag vielleicht etwas die Unstimmigkeiten zwischen Staudinger und Ostwald zu überbrücken.

Beide gebrauchen den Ausdruck Eukolloid für Teilchen, deren Atome durch Hauptvalenzen verbunden sind. Staudinger macht als zweite Voraussetzung, daß jene Teilchen Linearform haben. Stimmt Ostwald dieser Einschränkung nicht zu, so wird Staudinger der Verzicht auf den Ausdruck Eukolloid (den H. Schade in anderem Sinn 1921 verwandt hatte) leicht werden, da er das von ihm Gemeinte durch das Wort Linearmakromolekular hinreichend kennzeichnet.

Um die Bedenken Ostwalds gegen das Wort Makromolekül zu verstehen, ist es nützlich, an dessen erstes System zu erinnern. Darin gehörte eine molekulardisperse Hämoglobinlösung zu den kolloiddispersen, weil die darin enthaltenen Moleküle die Größe von Kolloiden haben. Die Übergänge zwischen den beiden Systemen hat übrigens Ostwald nie bestritten.) Dem steht die besonders weite Fassung des Begriffs Molekül bei Staudinger entgegen. Mit manchen Kristallographen erklärt Staudinger einen handgreiflichen Diamantkristall als ein einziges Molekül, weil alle seine Atome durch Hauptvalenzen zusammengehalten werden. Staudinger bleibt aber doch bei der üblichen Vorsilbe Poly, die etwas wie Vielheit andeutet.

Staudinger lehnt auch hier wieder den Ausdruck Mizell für Zellulose und viele seiner synthetischen Präparate ab, da er beim Mizell das Vorhandensein von Bindungen nicht nur durch Hauptvalenzen voraussetzt. Er geht nicht ein auf die von Thiessen, Frey-Wyssling u. a. vertretenen Fransentheorien der Zellulose, wonach zu Kristallgittern ausgebildete und amorphe Stellen darin abwechseln, ähnlich wie die Idealkristallbezirke und die Smekalschen Lockerstellen in den Realkristallen. Diese Nichtgitterstellen geben bekanntlich den Realkristallen erst eine Anzahl ihrer physikalischen Merkmale. Ein Makromolekül mit solchen Störstellen wird man wohl auch als Mizell bezeichnen dürfen. Auch deshalb wird die organische Chemie einer Unterstützung durch die Kolloidlehre bedürfen, die Staudinger hier allerdings noch abzulehnen versuchte. R. E. Lg.

Feitknecht, W., **Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze II, III.** (Helv. chim. Acta **25**, 106 u. 131, 1942.)

Bei Mischfällungen aus Ca—Al-Salzlösungen kommt es bei gewissen Konzentrationsverhältnissen zu Schichten von $Ca(OH)_2$, bei denen jedes dritte Ca"

fehlt, abwechselnd mit Schichten von basischem Al-Salz. — Unter den Mg—Al-Doppelhydroxyden fanden sich solche mit geordneten Hauptschichten von $Mg(OH)_2$, die durch Schichten von ungeordnetem $Al(OH)_3$ getrennt sind. R. E. Lg.

Nitschmann, H., und H. Guggisberg-Bern. **Strömungsoptische und viskosimetrische Untersuchungen über den Lösungszustand von Kasein, I, II.** (Helv. chim. Acta **24**, 434 u. 574, 1942.)

Neutralsalze üben auf Lösungen von Natriumkaseinat mehrere Effekte aus: A beseitigt den elektroviskösen Effekt (v. Smoluchowsky): Kleine Salzmengen vermindern Viskosität und Strömungsdoppelbrechung. — B beruht auf einer Veränderung des Dispersitätsgrades. Na_2SO_4, NaCl und KCl bewirken Aggregation, KBr und KJ Desaggregation. Dieser Effekt wird besonders bei höheren Konzentrationen deutlich. Nach den Viskositätsverhältnissen besitzen die gelösten Kaseinteilchen eine längliche Form, ohne aber offene Fadenmoleküle zu bilden. Aus der Tatsache, daß Aggregation ein starkes Ansteigen der Strömungsdoppelbrechung bedingt und schwächeres Abfallen der Viskosität, wird geschlossen, daß die langgestreckten Primärteilchen sich dicht zusammenschließen und die längliche Form bewahren. Neben der Desaggregation durch p_H-Erhöhung (NaOH) wirken auch starke Harnstoff-Zusätze desaggregierend, wie dieses auch A. Küntzel (Kolloid-Beih. **51**, 277, 1940) gezeigt hat. Die Strömungsdoppelbrechung wird dadurch sehr schwach und die spezifische Viskosität hoch. — Die Aggregationsgleichgewichte stellen sich viel rascher als bei Gelatinelösungen ein.

Ein Effekt C, der sich bei allen Neutralsalzen in gleichem Sinne, aber mit verschiedener Intensität äußert, hängt wahrscheinlich mit einem Quellungsmaximum der Kaseinteilchen zusammen. Es wird angenommen, daß bei der Quellung nur die Dicke, nicht aber die Länge zunimmt. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Krebs, A., **Ein Demonstrationsversuch zur Emanationsdiffusion.** (Ann. Physik [5] **39**, 330, 1941.)

In einem Glasrohr läßt man Emanation in ein anderes Gas hinein aufwärts diffundieren. Der Diffusionsweg wird dadurch sichtbar gemacht, daß man Glasstreifen, die mit einer dünnen Lackschicht überzogen waren, mit dem phosphorisationsfähigen Zinksulfid 984 X einpudert und diese vor Beginn der Diffusion in das Glasrohr stellt. R. E. Lg.

Wieland, Th.-Heidelberg, **Anwendung der sauren und basischen Aluminiumoxydsäule zur Analyse von Eiweiß-Hydrolysaten.** (Naturwiss. **30**, 374, 1942.)

Die saure Säule (s. S.) entstand durch Vorbehandlung des Aluminiumoxyds mit verdünnter HCl. Die basische Säule (b. S.) war unvorbehandelt. An die s. S. werden aus neutraler wässeriger Lösung nur die Aminodikarbonsäuren adsorbiert, an die b. S. nur die Diaminokarbonsäuren (Arginin, Lysin). Die neutralen Aminosäuren und Histidin laufen durch beide Säulen durch. Bei Zystin ist in Rechnung zu setzen, daß es eine schwer lösliche Al-Verbindung zu geben scheint.

Das Verfahren wird hier zur Analyse der Hydrolyseprodukte von Tryptophan, Kasein usw. benutzt. Man wird dabei mit 50 mg Eiweiß als Ausgangsmaterial durchkommen können. R. E. Lg.

Hesse, G., und B. Tschachotin-Marburg, L., **Adsorptionsanalyse von Gasen und Dämpfen.** (Naturwiss. **30**, 387, 1942.)

Zur Trennung gelöster Stoffe von kleinerem Molekulargewicht als 200 hat sich das Verfahren von Tswett bisher nicht bewährt, weil die verwendeten Lösemittel stärker adsorbiert wurden und so das Adsorbens blockierten. Bei der Adsorption von Gasen fällt dieses Hemmnis weg. 1928 hat H. G. Grimm Stoffe durch Destillation durch eine Adsorptionssäule getrennt. Das Verfahren wird hier dadurch verbessert, daß ein Trägergas angewendet wird, welches das Lösemittel zu ersetzen hat. Das z. B. mit Silikagel gefüllte Adsorptionsrohr wird geheizt, um Kondensation zu vermeiden. Der durchgezogene Dampf wird oben durch einen Kühler verflüssigt. Es gelingt damit auch die Trennung der binären Gemische von Benzol—Zyklohexan oder Benzol-Zyklohexen, bei denen nicht nur die fraktionierte Destillation versagt, sondern auch die Behandlung im Trennrohr von Clusius, weil nicht nur die Siedepunkte, sondern auch die Molekulargewichte und die übrigen Molekulareigenschaften zu wenig verschieden sind.

Bei der Wanderung durch die Adsorptionssäule findet vielfach Adsorption und Wiederabgeben statt. Bei diesem „Hindernisrennen der Moleküle" werden die stärker adsorbierbaren häufiger und auch länger festgehalten. Sie bleiben also zurück. R. E. Lg.

Lépine, P., **Ein Ultrazentrifugen-Modell ohne Beobachtungssystem. Anwendung auf die Bestimmung der Größe einiger biologischer Arten.** (J. Chim. physique, Physico-Chim. biol. **39**, 1, 1942.)

Verf. beschreibt eine luftangetriebene Kreiselzentrifuge, bei der die zu untersuchende Flüssigkeit in engem Glas bzw. Plexiglasröhrchen von nur 1,5 mm Weite sedimentieren konnte. Infolge dieses geringen Durchmessers konnten die Einsätze herausgenommen werden, ohne daß eine störende Konvektion auftrat, und anschließend auf bekannte Weise, z. B. mit Hilfe der Lichtdurchlässigkeit, die Sedimentation bestimmt werden.

Als Beispiele für die Methode werden die Größen einiger Virusarten und Bakteriophagen angegeben. Die Werte stimmen gut mit denen anderer Autoren überein. K. Hoffm.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Neumann, H., und I. Th. Rosenquist, **Über einen roten fluoreszierenden Kalzit.** (Norsk geol. Tidsskr. **20**, 267, 1941.)

Die roten Flecken, welche beim Erhitzen nicht verschwanden, zeigten im UV hellgelbe Fluoreszenz. Mn-Gehalt kann nicht die Ursache sein, da es bei benachbartem farblosem Kalzit in gleicher Menge gefunden wurde. Die chemische Analyse macht einen Gehalt an organischen Beimengungen wahrscheinlich. R. E. Lg.

Israël, H.-Potsdam, **Sprunghafte Änderungen des luftelektrischen Feldes und atmosphärische Entladungen.** (Naturwiss. **30**, 85, 1942.)

Bericht über kleinere elektrische Entladungen, die sich noch nicht durch Blitz oder Donner bemerkbar machen. Es muß sich „um irgendwelche bisher unbekannte Rhythmen, Pulsationen u. a. in den Quellwolken handeln", für welche eine Deutung noch nicht versucht werden kann. R. E. Lg.

Jung, H.-Jena, **Die Bestimmung des Quarzes in kleinkörnigen Mineralgemengen.** (Naturwiss. **30**, 266, 1942.)

Mikroskopisch hört die Bestimmbarkeit unter 2 μ auf. Selbst bei den qualitativen Bestimmungen können dann in Gemengen 10 Proz. Quarz unbemerkt bleiben. Hier bewährt sich die chemische Analyse nach W. R. Line (1937), welche darauf beruht, daß Borfluorwasserstoffsäure (HBF_4) Feldspäte, Glimmer und Tonmineralien auflöst, Quarz dagegen nicht. — Auch zur Untersuchung von Staublungen ist das Verfahren geeignet. R. E. Lg.

Linck, G.-Jena, **Beobachtungen und ihre Ergebnisse an Gesteinen des mittleren Zechsteins (Hauptdolomit und grauer Salzton) in Thüringen.** (Forsch. Fortschr. **18**, 118, 1942.)

Es ist ein Fehler gewesen, wenn man für alle Dolomite gleiche Entstehung annehmen wollte. Bei der vorherrschenden Verdunstung im Zechsteinmeer schied sich zuerst $CaSO_4$ aus, dann NaCl, dann $MgCl_2$ und $MgSO_4$. Die Inkohlung (NH_3, CO_2) der reichen Flora und Fauna griff modifizierend ein. Entstehende übersättigte Lösungen oder Sole von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ adsorbieren und koagulieren sich gegenseitig als Gele, die dann durch den Druck großer Tiefe in Dolomit umgewandelt werden. Bei der Koagulierung bildet sich sehr oft die Oolithform aus. Die werdenden Oolithe werden von dem salzreichen Faulschlamm zeitweise schwebend gehalten.

Die Umwandlung der Kalkschalen in Dolomit vollzieht sich im Schlamm selbst. Die Ablagerung der eigentlichen Salzlager erfolgt dann in höherem Horizont. Eingewehter Ton, der rasch sedimentiert, wird in Magnesiumglimmer übergeführt, der Sand zu Sandstein verkittet. R. E. Lg.

Putzer, H.-Straßburg, **Beobachtungen am Ssiwasch.** (Natur u. Volk **72**, 129, 1942.)

Das große Haff der Krim ist lehrreich für die Salzstättenbildung. Die Verdunstung überwiegt den Zufluß von Flußwasser. Aus dem zuströmenden Meerwasser kristallisieren die Salze aus. Von Zeit zu Zeit bringen gewaltige Staubstürme vom Lande feinen Löß, der sich auf den Salzkrusten absetzt. Nach den Erfahrungen am norddeutschen Watt ist eine schnelle Umwandlung (Diagenese) notwendig, um den Faulschlamm so fest werden zu lassen, daß er den Menschen trägt. R. E. Lg.

v. Bubnoff, S.-Greifswald, **Ein Modell der Erdgeschichte.** (Natur u. Volk **72**, 137, 1942.)

Unter anderem ist darin durch Gesteinsproben belegt: Ein Fluß lagert an der Mündung die suspendierten Festteile ab. Die Menge hängt von der Wassermenge ab, die Korngröße (Kies, Sand, Schlick) von der Stoßkraft, d. h. von der Geschwindigkeit des Stromens. — In den Absätzen der großen Staubecken, welche am Ende der Eiszeit dem abschmelzenden Inland-Eis vorgelagert waren, findet man gelegentlich einen regelmäßig, vielfach wiederholten Wechsel gröberer sandiger und feiner toniger Schichten. Bei der Schneeschmelze konnte der raschere Wasserzufluß mehr von dem Gröberen bringen als zu Zeiten des Frostes, in denen sich nur feinster Schlick absetzt. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Nielsen, N., und K. Eistrup-Kopenhagen, **Untersuchungen über die Bildung von Hefe-Wuchsstoff durch Erwärmung von Zucker, organischen Säuren und Ammoniak.** (C. R. Trav. Lab. Carlsberg **23**, 79, 1940.)

Der bei Erwärmen von Glukose und Ammoniumtartrat gebildete Wuchsstoff tritt nur bei $p_H > 3$, in größerer Menge gar nur bei $p_H > 4$ auf; die Temperatur soll 120—130° betragen und die Konzentration der beiden Stoffe möglichst hoch sein. In der Pflanze mag die Bildung ähnlich vor sich gehen, wenn auch wegen der geringen Temperatur sehr langsam. —r.

Petrová, J.-Prag, **Über den Einfluß der γ-Strahlen auf die Permeabilität der Zelle.** (Beih. bot. Zbl. A **60**, 343, 1940.)

In der ersten Schädigungsperiode werden die Teilungen sistiert, die in der Erholungsperiode dann vielfach wieder aufgenommen werden, durch die zweite Schädigungswelle wird der Chromatophorenapparat verändert und die Teilung gleichfalls unterbrochen; sich erholende Zygnema-Fäden (besonders einzeln oder am Rande von Fadenansammlungen liegende) bleiben als Dauermodifikation weiter kultivierbar. Parallel zu diesen Etappen zeigen die unteilbaren, geschädigten Zellen für Kaliumnitrat und Harnstoff (nach plasmolytischen Untersuchungen) und für Kaliumjodid (nach mikrochemischen Proben) eine verminderte Permeabilität. Rechnerisch wird dargelegt, daß die Wirkung der γ-Strahlen denen von β-Strahlen bei Gleichheit der absorbierten Energie völlig entspricht. —r.

Schopfer, W.-Bern, **Untersuchungen über die Gewebepermeabilität verschiedener Pflanzen für Thiochrom.** (C. R. Soc. Phys. et d'Hist. nat. Genève **57**, 100, 1940).

Außer von Zellen von Allium-Zwiebelschalen wird der ungiftige, fluoreszierende Vitalfarbstoff auch von solchen von Wasserpflanzen in der Vakuole gespeichert. —r.

Rentz, E.-München, **Methylenblau und Cholinesterase.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **196**, 148, 1940.)

[Durch Wirkung der Cholinesterase kann das Konzentrationsgefälle des Cholins vermehrt und dadurch der Straubsche Potentialgift-Effekt gesteigert werden. Deshalb bekommen Beeinflussungen der Esterasewirksamkeit auch kolloidchemische Bedeutung.]

Methylenblau, das im Gegensatz zu Physostigmin in sehr großen Mengen vertragen wird, hemmt stark die Esterasewirkung im Serum wie auch im ganzen Tier.

Methylenblau und Physostigmin wirken nicht nur auf die Esterase, sondern auch auf die Herztätigkeit in gleicher Richtung, verhalten sich aber hinsichtlich der Sensibilisierung für parasympathische Reize entgegengesetzt. R. P. Cook (1926) zeigte, daß die Herzwirkung des Methylenblaus ausbleiben kann, während das Herz tiefblau ist. Andererseits kann sie vorhanden sein, wenn das Herz kaum sichtbar gefärbt ist. „Es handelt sich hier also um eine reversible Oberflächenwirkung, und zwar (nach A. Sachs 1937 und H. Gremels 1939) um eine Herabsetzung der Permeabilität, wobei das Methylenblau einen Schutzwall bildet und

das Eindringen hinzugefügter parasympathischer Reizmittel oder des durch Hemmung der Esterase vermehrten Azetylcholins verhindert." Hier muß das Physostigmin anders wirken. Es ist unwahrscheinlich, daß seine Wirkung als indirekte Azetylcholinwirkung auffaßbar ist. R. E. Lg.

Lindahl, P. E.-Stockholm, **Über die CN-resistente Atmung des Seeigeleis.** (Ark. Kem. Mineral. **14 A**, Nr. 12, 1940.)

Das den Kolloidchemikern wohlbekannte Modell der Zellatmung von O. Warburg, das durch KCN inaktiviert wird, hatte zuerst zu der Annahme verleitet, daß ein eisenhaltiger Körper von häminähnlichem Aufbau die gesamte O_2-Aktivierung der Zelle veranlasse. Dann fanden sich nach Warburg und Keilin aber auch andere Überträgersysteme. Besonders wichtig war die Feststellung, daß KCN z. B. im Seeigelei die Atmung nicht vollkommen zu hemmen vermöge. Lindahl bringt hier neue Bestätigungen für seinen Befund (1939), daß die CN-resistente Atmung keinen Anteil der Normalatmung ausmacht, sondern daß sie sich erst unter der Wirkung des KCN ausbildet. R. E. Lg.

Henszelmann, A.-Budapest, **Atropin und Eisen in der Behandlung des Magengeschwürs.** (Wien. med. Wschr. **1941**, Nr. 33.)

Das von Tabora (1908) empfohlene Atropin sollte ursprünglich die Hypersekretion des Magensafts hemmen. Hier werden die notwendigen Gaben durch intravenöse Zufuhr vermindert und auch die Beeinflussung durch die Tätigkeit der Magenmuskulatur berücksichtigt.

Nach peroralen Gaben von reduziertem Eisen zeigt sich dessen Haftung an einzelnen Teilen der Magenschleimhautfalten, besonders an den schleimbedeckten katarrhalischen Firsten im Röntgenbild noch nach Stunden oder Tagen. Es wird vermutet, daß das Eisen auch an blutenden Stellen kleben bleibt, diese überzieht, adstringiert und das Blut zur Gerinnung bringt. Das wird auf die starke Affinität des in Lösung gegangenen Eisens zu den Eiweißstoffen gebracht [also wohl auch zu einer Gerbung. Ref.]. R. E. Lg.

Linderstrøm-Lang, K.-Kopenhagen, **Die den enzymatischen Abbau der Proteine begleitende Kontraktion.** (Enzymologia **10**, 97, 1941.)

Im Gegensatz zu sonstigen Volumkontraktionen bei chemischen Umsetzungen in flüssigen Systemen sind die beim Abbau der Proteine eintretenden nur wenig untersucht worden. Beim enzymatischen Abbau von Klupein kann man daran denken, daß sie die Folge ist von einfacher Öffnung von peptischen Bindungen. Aber bei der des Laktoglobulins versagt dieser Deutungsversuch. Auch die volumetrischen Änderungen bei der Denaturierung der Proteine machen der klassischen Peptidbindungs-Theorie noch Schwierigkeiten. [Wahrscheinlich sind auch noch die Änderungen der Molekülform hierbei in Rechnung zu setzen. Ref.] R. E. Lg.

Blinc, M.-Labor. f. Mikrobiol. der Univ. in Laibach, **Gewinnung des Enzyms von Bacillus macerans und seine Wirkungsweise.** (Arch. Mikrobiol. **12**, 183, 1941.)

Der Bacillus macerans bildet aus Stärkekleister schön kristallisierende zyklische Dextrine, die Schardinger Kristalle. Bei diesen für die Stärkechemie interessanten Abbauvorgängen interessiert vor allem die genauere Kenntnis des dazu notwendigen Ferments oder Fermentsystems.

Zur Prüfung der verflüssigenden Eigenschaft wurde eine 2proz. Kartoffelkleisterlösung bei 45° mit Bac. macerans bebrütet und die Veränderung viskosimetrisch bestimmt. Nach 5—7 Tagen war der Endpunkt erreicht, häufig kristallisierten dann die Dextrine unmittelbar aus. Zur Gewinnung der Enzympräparate wird Kartoffelbrei 10 Proz. mit Kreidezusatz als Substrat verwendet. Nach Zentrifugieren wird durch Haen'sche-Membranfilter filtriert. Die Enzymbestimmung wird viskosimetrisch vorgenommen, das Temperaturoptimum liegt bei 55°. Durch Alkohol (80—90 Proz. Endkonzentration) läßt sich das Ferment ausfällen und wieder durch Auflösen aktiv gewinnen. Bei der Amylosenspaltung steigt mit abnehmender Viskosität die optische Drehung zunächst an und sinkt dann auf den Anfangswert zurück, ebenso das Reduktionsvermögen. Nach Ablauf der Reaktion kommt es zu Koagulation des Amylosensols, es entstehen äußerst kleine, mit Jod blau färbbare Kügelchen. HK.

Widenbauer, F., und Ch. Reichel-Posen, **Über gerinnungsaktive Zellsubstanzen.** (Biochem. Z. **309**, 100, 1941.)

Bei Versuchen, die chemische Natur der Thrombokinase aufzuklären finden die Autoren im Kaninchen- und Menschengehirn nach erschöpfender Azetonextraktion zur Entfernung des Cholesterins im Petrolätherauszug ein alkohollösliches Kephalin, das im Gegensatz zur alkoholunlöslichen Kephalinfraktion stark gerinnungsaktiv ist. Das in wässeriger Emulsion kochbeständige aktive Kephalin geht beim Lagern in getrocknetem Zustand in eine gelbgefärbte gerinnungshemmende Substanz über.

Außer den gerinnungsaktiven Gehirnlipoiden zeigen auch chemisch stark von ihnen abweichende Organbestandteile Thrombokinaseeigenschaften. Dieselben lassen sich aus frischen Organgeweben (Lunge, Herz, Niere, Milz, Schilddrüse und Gehirn) des Menschen und Kaninchens durch Verreiben mit Sand und physiol. NaCl-Lösung ausziehen. Sie verlieren im Gegensatz zu den ersterwähnten Lipoiden durch Azetonfällung und Hitzekoagulation ihre Wirksamkeit und verhalten sich somit wie Eiweißkörper. Da auch aus Trockenpulvern von Lunge, Herz und Schilddrüse nach erschöpfender Lipoidextraktion gerinnungsaktive wässerige Extrakte gewonnen werden können, folgern die Autoren, daß die Thrombokinase kein Lipoideiweißkomplex sein kann, sondern daß sowohl Lipoide wie Eiweißkörper mit gerinnungsaktiven Eigenschaften vorkommen können. Im Falle des besonders stark lipoidhaltigen Gehirns ist die Gerinnungsaktivität fast ausschließlich an Lipoide gebunden. Sch.

Maschmann, E.-Frankfurt a. M., **Zur Kenntnis tierischer Peptidasen (IV).** (Biochem. Z. **309**, 179, 1941.)

Es wurden rohe wässerige und glyzerinhaltige Auszüge aus der Leber, Niere, Dünndarmschleimhaut des Kaninchens und reinem Blutserum sowie Glyzerinauszüge aus Mäusekarzinom auf ihre Peptidasenwirksamkeit gegenüber Leuzyl-glyzin (LG), Alanyl-glyzin (AG), Glyzyl-glyzin (GG), Leuzyl-glyzyl-glyzin (LGG), Alanyl-glyzyl-glyzin (AGG) und Diglyzyl-glyzin (GGG) geprüft. Hierbei erwiesen

sich die Glyzerinauszüge wirksamer als die wässerigen und die Organextrakte wesentlich wirksamer als das Blutserum. Der Karzinomauszug zeigte ein mittleres Spaltungsvermögen. Bezüglich der Substratspezifität ergaben sich beträchtliche Unterschiede, indem je nach Herkunft und Herstellungsart manchmal die AG- oder GG-Peptidase, manchmal die LG-Peptidase stark überwog. Die verschiedenen Organauszüge verhielten sich somit wie wechselnd zusammengesetzte Gemische verschiedener Dipeptidasen. Daß die wässerigen Auszüge regelmäßig ein viel geringeres Wirkungsvermögen gegenüber GG und AG aufwiesen als die gegenüber diesen beiden Substraten stets besonders wirksamen Glyzerinextrakte derselben Organe, beruht wahrscheinlich auf einer besonderen Labilität der GG- und AG-Dipeptidasen. Die LG-Dipeptidase und ebenso die verschiedenen Tripeptidasen scheinen in wässeriger Lösung beständiger zu sein, denn sie zeigten keine entsprechenden Wirkungsabnahmen beim Übergang vom glyzerinhaltigen zum wässerigen Medium. Die Karzinomauszüge unterschieden sich nicht wesentlich von den Organextrakten in bezug auf die Zusammensetzung des Peptidasensystems.

Während bei den Tripeptiden eine nur geringe Aktivierung der Hydrolyse durch Metallionen festgestellt werden konnte, waren bei den Dipeptidspaltungen nach Zusatz optimaler Konzentrationen bestimmter Metallsalze oft 3—5fache Wirkungssteigerungen zu beobachten. Im allgemeinen wurden die GG-Spaltungen der Organ- und Karzinomauszüge durch $^1/_{1000}$ m $Co^{\cdot\cdot}$, die LG-Spaltungen durch $^1/_{1000}$ m $Mn^{\cdot\cdot}$ und die AG-Spaltungen durch $^1/_{100}$ m $Mg^{\cdot\cdot}$ am stärksten aktiviert. Durch Komplexbildner wie Blausäure, Zystein und Pyrophosphat konnte eine reversible Hemmung erzielt werden. Sch.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Longitudinale Streuung ultraroter Strahlen, Tyndall-Effekt und Molekulargewicht der Eiweißkörper.** (Biochem. Z. **309**, 254, 1941.)

Die mit weißem Licht in Proteinlösungen erzeugbare Tyndall-Streuung läuft bei Eialbumin bis zu einem Gehalt von 9 Proz., bei Hämoglobin bis 2 Proz. mit der Eiweißkonzentration parallel. Oberhalb dieser Grenzkonzentrationen bleibt die Tyndall-Streuung bei weiterer Konzentrationserhöhung ziemlich unvermittelt konstant. Zwischen dem Molekulargewicht der Proteine und der Tyndall-Streuung besteht keine einfache Beziehung, denn das Eialbumin gibt trotz seiner kleinen Moleküle eine größere Tyndall-Streuung als das Hämoglobin. Außerdem ist die Tyndall-Streuung des hitzedenaturierten Eialbumins 800mal stärker als die des nativen. Vielleicht handelt es sich bei diesen Schwankungen um Hydratationseinflüsse, die auch für die durch Verschiebung des p_H nach der alkalischen Seite des isoelektrischen Punktes und durch Zusatz von Glyzerin oder NaCl ausgelöste Verminderung der Tyndall-Streuung verantwortlich sein dürften.

Läßt man an Stelle weißen Lichtes ultrarote und dunkelrote Strahlen (Lichtfilter R.G. 5, Schott) auf Proteinlösungen einwirken, so kommt es im allgemeinen nicht zur Ausbildung des Tyndall-Effektes, sondern zu einer longitudinalen Streuung (Plotnikow-Effekt). Ihre Intensität hängt von der Eiweißkonzentration ab, in der Weise, daß sie bei niederer Konzentration mit derselben parallel geht, bei höherer Konzentration jedoch eine stetige Verringerung erleidet. Wie am Beispiel des Eialbumins, Oxyhämoglobins, Eledone-Hämozyanins, Homarus-Hämozyanins und Tabakmosaikvirus gezeigt werden kann, ist die longitudinale Streuung ungefähr der Kubikwurzel aus dem Molekulargewicht der Proteine proportional. Im isoelektrischen Punkt der Proteine, bei dem das Molekulargewicht normal ist, ist sie optimal, auf der alkalischen Seite derselben nimmt sie entsprechend dem Zerfall der Moleküle stark ab. Zusätze von NaCl und Glyzerin erhöhen die longitudinale Streuung. Sch.

Witsch, H. v., **Über den Zusammenhang zwischen Membranbau, Wuchsstoffwirkung und Sukkulenzzunahme von Kalanchoe Blossfeldiana im Kurztag.** (Planta **31**, 638, 1941.)

Die dünnen Langtagblätter zeigen in den Mesophyllzellen polarisationsmikroskopisch Röhrenstruktur in bezug auf den Dickendurchmesser des Blattes, in den Kurzblättern wird dieses Verhalten infolge Zellwanddehnung durch akzidentelle Doppelbrechung stark überdeckt, so daß sie scheinbar isotrop sind; in den bei Langtag gebildeten, in Kurztagbedingungen übertragenen Blättern kommen Übergänge vor. Die osmotischen Werte der Kurztagblätter sind weit geringer als jene der Langtagblätter, die Sukkulenz ist also rein physiologisch. —r.

Déribéré, M.-Paris, **Vergleich von Blättern in reflektiertem Infrarot im Laufe der Entwicklung und des Ablebens.** (C. R. Acad. Sci. Paris **213**, 319, 1941.)

Die Reflexion steigt von 10—12 bei jungen, auf 13—40 Proz. bei ausgewachsenen und fällt auf 5—15 Proz. bei abgestoßenen Blättern. Die entsprechenden Werte der Durchlässigkeit sind 12 bis 20 bzw. 8—15 bzw. 15—30 Proz. Die Oberhaut ist ohne Einfluß, da sie zu 90—98 Proz. für Infrarot durchlässig ist. —r.

Rajewsky, B.-Frankfurt a. M., **Physikalische Diagnostik der Radiumvergiftungen. Einrichtung einer Untersuchungsstelle.** (Strahlentherapie **69**, 438, 1941.)

Wenn auch das Untersuchungsverfahren in dieser ersten umfassenden Darstellung des wichtigen Problems den Hauptraum einnimmt, so ist doch hier eine Beschränkung auf die dem Kolloidchemiker näher stehende Speicherung notwendig.

Der normale menschliche Körper enthält nach A. Krebs (1939) im mittleren Alter etwa $7{,}5 \cdot 10^{-9}$ g Ra, die ihm durch Nahrungsmittel, Wasser, Luft, Staub zugeführt sind. Davon kommen 90 Proz. auf das Knochensystem. Die Muskulatur enthält am wenigsten. Bei anomaler Zufuhr (oral, Einatmung, Injektion) kann schließlich eine ähnliche Verteilung erreicht werden. Anfangs kann aber der Gehalt in Leber, Milz, Niere, besonders auch in der Lunge gesteigert sein. Auf dem Blutwege erfolgt allmählich Abwanderung mehr zu den chemisch verwandteren Ca-Salzen des Knochensystems. Glücklicherweise ist das Ausscheidungsvermögen des Körpers für Ra sehr groß. Nur etwa 0,5 bis 1 Proz. verbleiben bei oraler Zufuhr, 2 bis 5 Proz. bei Einatmung. Der Darm scheidet 9mal soviel aus als die Niere. 1 μg verbleibendes Ra kann schon schwerste Schädigungen der betreffenden Organe herbeiführen. — Die Ablagerung der Ra-Emanation und ihrer Zerfallprodukte ist eine andere. Jedoch gehen die Angaben hierüber im Schrifttum noch auseinander. Es ist hier die Lipoidlöslichkeit der Emanation zu beachten. R. E. Lg.

Cole, W. H.-New Brunswik, **Durchströmungsflüssigkeit für das Hummer-(Homarus-)Herz und die Wirkung ihrer Ionen auf das Herz.** (J. gen. Physiol. **25**, 1, 1941.)

Die Ionen und ihr Verhältnis müssen ganz denen des Serums angepaßt sein. Meerwasser ist dazu ganz ungeeignet. Denn es enthält 5,4 mal mehr SO_4, 4,8 mal mehr Mg, 0,4 weniger Ca und 0,09 weniger K als das Serum. Li kann nicht Na und Br oder J nicht Cl ersetzen. Der osmotische Druck kann in einer Breite von 15 Proz. schwanken. R. E. Lg.

Nachmansohn, D., C. W. Coates und R. T. Cox-New Haven, **Elektrisches Potential und Wirksamkeit von Cholinesterase im elektrischen Organ von Electrophorus electricus Linnaeus.** (J. gen. Physiol. **25**, 75, 1941.)

In diesem Organ ist der Gehalt an Cholinesterase sehr hoch (ähnlich wie in den Muskelendplättchen) und steht in Beziehung zur Scheibenzahl. Das stützt die Annahme, daß die elektrische Entladung in Beziehung steht zum Cholinstoffwechsel. Der hohe Gehalt des Organs an Wasser (92 Proz.) und der auffallend niedere an Protein (2—3 Proz.) gewährleistet die schnelle Beweglichkeit des Cholins. R. E. Lg.

McDonald, M. R., und M. Kunitz-Princeton, **Die Wirkung von Kalzium- und anderen Ionen auf die autokatalytische Bildung von Trypsin aus Trypsinogen.** (J. gen. Physiol. **25**, 53, 1941.)

Die von Kunitz und Northrop (1934) gefundene autokatalytische Umwandlung von Trypsinogen in Trypsin bei Gegenwart einer Spur des letzteren (bei p_H 5 bis 9) verläuft oft nicht vollständig, weil eine andere Reaktion dazu kommen kann, welche zu einem inerten Protein führt. Bei Anwesenheit von mehr als 0,02 m Ca unterbleibt die zweite Reaktion vollständig. Andere Ionen befördern oder hemmen beide Reaktionen gleichsinnig oder entgegengesetzt, so daß daraus ihr Einfluß auf die Ausbeute erklärt werden kann. R. E. Lg.

Schramm, G., und H. Friedrich-Freksa-Dahlem, **Die Präzipitinreaktion des Tabakmosaikvirus mit Kaninchen- und Schweineantiserum.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **270**, 233, 1941.)

Nach den elektronenmikroskopischen Aufnahmen bedeckt sich dabei das Virus vollständig mit den Antikörpern. Von den kleinen des Kaninchenserums werden fast 10 mal so viele als von den viel größeren Antikörpern des Schweineserums festgehalten. R. E. Lg.

Brock, N.-Berlin, **Über die Bedeutung der Ringerlösung. I.** N. Brock und H. Druckrey, Dasselbe II. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **198**, 609 und 644, 1941.)

Untersuchungen über die Wirkung der einzelnen Ionen der Ringerlösung auf das überlebende Speicheldrüsengewebe. Im Ruhestoffwechsel werden die leicht diffundierende CO_2 und Harnstoff erzeugt, die keine osmotischen Druckunterschiede zwischen Innen und Außen veranlassen können. In der gereizten oder arbeitenden Zelle treten dagegen durch Kohlehydratabbau schwer diffundierende nichtflüchtige Säuren auf. Begründet ist das durch eine gesteigerte Durchlässigkeit der Grenzschicht bei der Reizung. Ca bringt Dichtung, vielleicht durch Adsorption in den Poren, und ist deshalb zur Erholung notwendig. Bei der Reizung wandert K aus der Zelle nach außen und kann einen Teil der darin entstandenen Anionen mit nach außen führen. Bei der Erholung dringt es wieder ins Innere und scheint dann auch für spaltbare Kohlehydrate der Wegmacher zu sein.

K wirkt nur dann, wenn seine Konzentration innen und außen verschieden ist. 20fache Erhöhung der Außenkonzentration, wodurch der Unterschied gegenüber dem Inneren ausgeschaltet wird, hebt seine Wirkung auf Reizreaktion und Säureproduktion auf. Verminderung des inneren K auf die Außenkonzentration tut das gleiche.

Hypertonie wird von dem Gewebe viel schlechter vertragen als Hypotonie. Sinken des p_H unter 6,8 hebt die Reaktionsfähigkeit auf. Dagegen darf man bis auf p_H 8,2 in die Höhe gehen. R. E. Lg.

Mazia, D., und L. J. Mullins-Columbia, Mo., **Radioaktives Kupfer und der Mechanismus der oligodynamischen Wirkung.** (Nature [London] **147**, 642, 1941.)

Auch hier zeigt sich der Wert der radioaktiven Indikatoren für das Speicherungsproblem, bei dem die Messung mit dem Geiger-Zähler erfolgt. — Blätter von Elodea canadensis wurden in quarzdestilliertem Wasser gebrüht, das 10^{-6} bis 10^{-10} Mol von künstlich radioaktiv gemachtem $CuCl_2$ im L. enthielt. Die belichteten Blätter enthielten mehrere Zehnerpotenzen mehr radioaktives Cu als das Außenwasser. Der Stoffwechsel der so behandelten Zellen ist gesteigert. Gegen Au-Ionen kann dieses radioaktive Cu ausgetauscht werden, nicht aber gegen Na-Ionen. R. E. Lg.

Kety, S. S., und T. V. Letonoff, **Behandlung von Bleivergiftung mit Natriumzitrat.** Proc. Soc. exp. Biol. Med. **46**, 476, 1941.)

Die Lösung, welche bei der Einwirkung von Natriumzitrat auf tertiäres Bleiphosphat entsteht, enthält ein außerordentlich wenig dissoziiertes Pb-Salz. Dieses Zitrat kann deshalb zur Ausschwemmung des Pb durch die Niere benutzt werden. R. E. Lg.

Danielli, J. F., **Zellpermeabilität und Diffusion durch die Öl—Wasser-Oberfläche.** (Trans. Faraday Soc. **37**, 121, 1941.)

Die auf 10^{-6} cm Dicke zu schätzende Grenzschicht besteht anscheinend aus Stereolen, Phosphatiden und Fetten. Durch adsorbierte Proteine ist sie stabilisiert. Diffusionshindernisse sind zu erwarten 1. beim Übertritt von Wasser ins Öl, 2. innerhalb der Lipoidschicht selbst, 3. beim Übertritt vom Öl in Wasser.

Bei 1 ist zu rechnen mit dem Aufbrechen von H-Brücken zwischen OH-Gruppen und Wasser. Der Widerstand in 2 soll im Zusammenhang stehen mit der hohen Viskosität der Zwischenschicht. Die Hemmung bei 3 hängt damit zusammen, daß die Lipoide gewisse Anteile des Diffundierenden stark festhalten. R. E. Lg.

Röhrl, W.-Dresden, **Besonderheiten des Röntgenbildes und Verlauf der Silikose der Elbsandsteinarbeiter.** (Arch. Gewerbehyg. Gewerbepathol. **11**, 281, 1942.)

Von einem der tuberkulosefreien Fälle heißt es auf Grund der mikroskopischen Untersuchung: Über die regionären Lymphknoten hinaus sind retrograd die paraaortalen, gastralen und portalen Lymphknoten befallen, während dieses gewöhnlich nur bei schwereren Silikosefällen gefunden wird. Kohle- und Staubpigment findet sich sekundär verschleppt in Leber und Milz. In der Umgebung der wenigen alten, zum Teil verkalkten und knochenbildenden Schwielen

zeigt sich eine lebhafte histiozytäre Zellneubildung mit viel Staub und Kohlephagozytose. Das spricht für ein Fortschreiten der schwieligen Prozesse infolge einer Wanderung und Umgruppierung des Staubes im Lungengewebe. Auch hier konnte sich die Krankheit verschlimmern, obgleich die krankmachende Ursache beseitigt war. — Die Staubschutzmaßnahmen haben sich in diesem Gebiet bewährt. R. E. Lg.

Flury, F., und R. Walther-Würzburg, **Blausäurevergiftung durch Hautresorption.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 311, 1942.)

Nachweis des Durchdringens von Blausäure und wässerigen Lösungen von Blausäure oder Zyaniden durch die unverletzte tierische Haut. Besonders schnell erfolgt die Vergiftung nach Einbringen von Blausäure oder Zyaniden in den Bindehautsack des Auges. R. E. Lg.

Bary, G., und J. Schilken-Straßburg i. E., **Über den Zusammenhang zwischen chronischen Magen- und Duodenalstörungen und Bleivergiftung.** (Arch. Gewerbehyg. Gewerbepathol. **11**, 405, 1942.)

Die drastischen Wirkungen wurden allerdings nur in kriminellen Fällen beobachtet: Gelangen mehr als 2 g Pb in den Magen, so bilden die entstehenden Pb-Salze Albuminate mit dem Schleimhautsekret des Magen-Darmtraktus. Bleibt danach noch ein Pb-Überschuß, so kommt es zu Schleimhautläsionen und bei längerer Einwirkung zu ulzerösen Veränderungen.

Bei der chronischen Vergiftung werden 98 Proz. des im Körper verbleibenden Pb im Knochensystem gespeichert.

Bei beruflicher Pb-Vergiftung kann das Auftreten von Ulkus bei dazu neigenden Menschen beschleunigt werden. R. E. Lg.

Menzel, W.-Berlin, **Tag-Nacht-Rhythmik menschlicher Körperfunktionen.** (Forsch. Fortschr. **18**, 140, 1942.)

Auch kolloidchemisch ändert sich einiges in diesem Rhythmus. Nachts wird das Blut wasserreicher, dadurch zellärmer. — Die Leber dient am Tage der Gallenproduktion. Nachts speichert sie (unabhängig von der Nahrungsaufnahme) Glykogen. In der zweiten Nachthälfte steigt gewöhnlich der Blutzucker an. Damit kann zu dieser Zeit das Insulin stärker wirken. R. E. Lg.

Astrup, T., und Sv. Darling-Kopenhagen, **Prothrombin und Thrombin.** (Naturwiss. **30**, 63, 1942.)

Nach einem Befund von 1940 ist Prothrombin ein Globulin, Thrombin ein Albumin (von geringerem Molekulargewicht). Die neuen Versuche machen es wahrscheinlich, daß Prothrombin durch die Thrombokinase eine Spaltung in Thrombin erfährt. R. E. Lg.

Schramm, G., H. J. Born und A. Lang-Dahlem, **Versuch über den Phosphoraustausch zwischen radiophosphorhaltigem Tabakmosaikvirus und Natriumphosphat.** (Naturwiss. **30**, 170, 1942.)

Radiophosphorhaltiges Virus wurde gewonnen aus Virus, das sich auf einer mit Radiophosphor genährten Pflanze vermehrt hatte. Bei der Dialyse gegen eine gewöhnliche Natriumphosphatlösung wurde kein radioaktiver P an letztere abgegeben. R. E. Lg.

Dehlinger, U., und E. Wertz-Stuttgart, **Biologische Grundfragen in physikalischer Betrachtung.** (Naturwiss. **30**, 250, 1942.)

Bei einer wachsenden Zelle erschwert sich die Diffusion der Nährstoffe ins Innere. „Das Gebilde muß sich von Zeit zu Zeit teilen und dadurch seine Oberfläche vervielfachen." Der sonst eintretende Nahrungsmangel wird als Ursache für die Teilung angesehen. „Am einfachsten wird die Teilung vor sich gehen, wenn sie längs einer Ebene erfolgt, so daß sich jedesmal nur 2 Teile bilden. Dann muß das Anwachsen und die Anlagerung der in das Innere eindiffundierenden Stoffe, die ja die Teilung auslösen soll, in Schichten parallel zu dieser Ebene erfolgen. Die Diffusion geht dann vorzugsweise senkrecht zu dieser Ebene vor sich."

„Ein eindimensionaler Kristall, in den von außen Diffusion erfolgt und der teilungsfähig ist", wäre physikalisch-chemisch denkbar. Autokatalytisches Wachstum gibt es bei jedem Kristall, Diffusionen und chemische Prozesse im Innern von Kristallen sind ebenfalls bekannt. Bei der spontanen Aufspaltung wird man an Tautomerieerscheinungen wie den Übergang von der Laktol- zur Ketonform der Zucker oder an die Laktam-Laktim-Tautomerie der Polypeptidketten denken, bei welchen ebenfalls leicht Valenzbrücken unterbrochen werden. Auch die Energiefortleitung in den Kristallen ist in Rechnung zu stellen.

Ein wirkliches Modell, auch nur für ein Virus, ist allerdings noch nicht anzugeben. „Die Möglichkeit ist aber nicht von der Hand zu weisen, daß es auch heute noch primitivere Organismen als die Viren gibt." — Bei den weiteren Ausführungen handelt es sich um die Treffertheorie. R. E. Lg.

Fischer, F. G.-Würzburg, **Zum enzymatischen Abbau und zur Struktur der Nukleinsäuren.** (Naturwiss. **30**, 377, 1942.)

In den Molekülen der Thymonukleinsäure sind viel mehr Nukleotid-Einheiten enthalten als in der Hefenukleinsäure. Bei beiden handelt es sich um Fadenmoleküle, aber nur die erstere (mit vielleicht tausenden Einheiten) zeigt Strömungsdoppelbrechung, die zweite (mit etwa 30) dagegen nicht. — Die Bestimmung des Molekulargewichts der Hefenukleinsäure nach dem Dialyseverfahren wird beanstandet. Die der Hefe sind in vivo wohl als Salze vorhanden, da sie sich so leicht mit Alkali ausziehen lassen. Von Thymonukleinsäure ist die Hauptmasse an Eiweiße gebunden.

Das Verhalten beim Abbau spricht dafür, daß sie außer den Phosphorsäureester- auch Phosphorsäureamid-Bindungen haben. Hervorgehoben wird „eine fast völlige Unkenntnis der enzymatischen Reaktionen der Nukleine, die mit den Vorgängen der Zellteilung und des Zellwachstums einhergehen". E. Hammarsten hat mit Recht die Bedeutung der kolloiden Reaktionen hierbei betont. Die von A. Kiesel (1930) hier angenommene Umwandlung der gallertbildenden α-Thymonukleinsäure in die nicht gelatinierende β-Säure genügt nicht zur Erklärung des Achromatischwerdens. Denn die β-Säure ist noch in HCl löslich und gibt die Feulgen-Reaktion. Die Molekülzerteilung muß weitergehen, wahrscheinlich bis zu den säurelöslichen Tetranukleotiden. R. E. Lg.

Druckrey, H.-Berlin, **Der Zusammenhang von Kohlehydrat- und Kaliumstoffwechsel und die Wirkung der Nebennierenrinde auf denselben.** (Schweiz. med. Wschr. **1942**, 597.)

Verzár hat unter der gleichen Überschrift die Angaben von Druckrey (1940, 1941) falsch wiedergegeben und stellt seine ähnlichen Befunde als neu dar.

Druckrey fand an Organschnitten (z. B. Speicheldrüse), daß „jeder Glykogenzerfall mit dem Freiwerden von Kalium verbunden ist". Diese Kaliumwanderung ist verbunden mit der Bildung fixer (d. h. nicht flüchtiger) Säuren, unter denen nicht nur Milchsäure zu verstehen ist. Diese vermögen zusätzliche CO_2 aus der bikarbonathaltigen Ringer-Lösung auszutreiben. Fehlen von Kalium verhindert diese Säurebildung.

Diese Kaliumwanderung und Säurebildung tritt nur beim Erregungs- oder Schädigungs-Stoffwechsel ein. Der Ruhe-Stoffwechsel ist dagegen vom Kalium weitgehend unabhängig. Es erfolgt dabei nur reine Atmung und keine Säurebildung. Deshalb sondert Druckrey von der letzteren Form der „Glykolyse" streng jene „Glykogenolyse" ab, unter der er die innerhalb der Zellen erfolgende Kohlehydratspaltung meint. R. E. Lg.

Hirschler, J.-Dahlem, **Über perinukleäre Membranen in den männlichen Geschlechtszellen einiger Lepidopteren-Arten.** (Biol. Zbl. **62**, 14, 1942.)

Da sich die Aufmerksamkeit auch der Biochemiker immer mehr den Zellkernen zuwendet, verdienen auch Arbeiten über die Kernmembran Erwähnung. Hirschler vermeidet diesen Ausdruck, weil weder aus seinen Arbeiten noch aus denen von W. J. Schmidt deutlich hervorgeht, ob die beobachteten Hüllen Anteile des Kerns oder des Protoplasmas sind. Er neigt zu der Annahme, daß beides zutreffe, indem der Kern zu gewissen Zeiten (wie das auch P. Buchner 1918 annahm) Stoffe ausscheidet. Diese würden bevorzugt an der Grenze zwischen Kern und Protoplasma mit gewissen Stoffen des letzteren unter Bildung eines Niederschlags sich umsetzen. [Da er bei verschiedenen Fixierungsarten verschiedene Ausbildungen der perinukleären Hüllen erhält, scheint es nicht als ausgeschlossen, daß auch Umsetzungen der vom Kern abgegebenen Stoffe unter Niederschlagsbildung sich mit Bestandteilen der Fixier- und Färbemittel umsetzen. Ref.] R. E. Lg.

Sarre, H., und H. Sostmann-Frankfurt a. M., **Kapillarpermeabilität bei akuter und chronischer Nephritis.** (Klin. Wschr. **1942**, 8.)

Bei akuten Glomerulonephritiden wurde eine sehr starke Permeabilitätssteigerung der (Unterarm-) Kapillaren für Flüssigkeit und Eiweiß gefunden. Sie hielt noch wochenlang nach Abklingen der akuten Erscheinungen an. Bei chronischen Nephritiden war das nur schwach (und nur dann von Ödemneigung begleitet) oder überhaupt nicht zu finden.

Die Permeabilitätssteigerung hänge nicht mit Angiospasmen zusammen, sondern sei bedingt durch einen humoralen Gewebsschädiger. R. E. Lg.

Wunderly, Ch.-Zürich, **Beiträge zur Charakterisierung der kolloid-chemischen Eigenschaften des Serums.** (Z. ges. exp. Med. **110**, 273, 1942.)

Im Anschluß an seinen Bericht in der Kolloid-Z. **98**, 76 (1942): Das Dissolutionsvermögen des Viktoriablau B wird kaum beeinflußt von geringen Mengen NaCl, $MgCl_2$, Na_2SO_4, $MgSO_4$ durch (hydrotrope) Salze anorganischer Kationen mit organischen Anionen, durch Harnstoff und Urethan. Harnstoff erhöht auch nicht die peptisatorische Wirkung des Serums auf Viktoriablau. Glykocholsaures Na bekommt erst bei etwas höheren Konzentrationen etwas Peptisationsvermögen, jedoch verschwindet dieses bei Anwesenheit von Serum. Umgekehrt ist es bei Thymol, das erst bei Gegenwart von Serum die Dissolution des Viktoriablaues erhöht. Noch stärker wirkt Natriumoleat. Es ergeben sich damit Beziehungen zum Weltmannschen Koagulationsband. R. E. Lg.

Verzár, F.-Basel, **Muskelermüdung und Nebenniere. (Mit einer Theorie der Muskelkontraktion.)** (Schweiz. med. Wschr. **72**, 661, 1942.)

Histochemische Stützen und Ausbau der Theorie der Kontraktion des quergestreiften Muskels von E. Ernst (1934—1940), wonach vorher an Eiweiß gebundenes K frei wird und man durch Bindung von Wassermolekülen eine Konstriktion veranlaßt.

Im Ruhezustand ist K ganz in den doppelbrechenden Q-Streifen enthalten (nach Mikrotomschnittveraschungen von E. Hintzsche, 1940). 100fach konzentrierter bildet es dort einen unlöslichen Symplex mit Glykogen und Myosin. Glykogenspaltung führt zu einem Freiwerden von K. Andererseits ist die bei der Restitution über Phosphorylierung von Hexose erfolgende Glykogenbildung mit einer Bindung von K verbunden. Bei Mangel an Cortin, einem Hormon der Nebennierenrinde, bleibt die Phosphorylierung und damit die K-Bindung aus. (Deshalb die rasche Ermüdung durch Cortin-Mangel und die Steigerung der Muskeltätigkeit durch dieses.)

Auch die Adenosintriphosphatase, das Ferment, welches den exothermen Prozeß im Muskel auslöst, hängt am Myosin in den Q-Scheiben (W. A. Engelhardt, 1939). Vielleicht ist sie mit dem Myosin identisch. Sie wirkt auf die (nach T. Caspersson, 1941) in den isotropen I-Scheiben enthaltene Adenosintriphosphorsäure, welche dann Phosphorsäure zum Wiederaufbau des Glykogens hergibt.

Neben der durch Entstehung von freien K-Ionen erfolgenden Volumverminderung des Wassers wird auch der von W. T. Astbury (1940) festgestellte Übergang der stäbchenförmigen Myosinmizelle (die im Ruhezustand nach A. v. Muralt, 1932, der Längsrichtung parallel gerichtet ist) in eine Spirale erwähnt. Hierauf, aber auch auf eine Einlagerung des vom K fixierten Wassers zwischen die Myosinzellen, wird die bei der Kontraktion eintretende Verminderung der Doppelbrechung zurückgeführt.

[Es wäre wahrscheinlich angebracht, auch bei der Muskelkontraktion den von Druckrey gefundenen Potential-Effekt des K in Rechnung zu setzen, ferner bei der von F. Kraus und S. G. Zondek angenommenen K-Verschiebung bei der Vaguswirkung. Ref.] R. E. Lg.

Tauböck, K.-Ludwigshafen, **Über die Lebensnotwendigkeit des Aluminiums für Pteridophyten.** (Bot. Arch. **43**, 291, 1942.)

Die Pflanzenversuche von J. Stoklasa (1922) werden als ungenau abgelehnt. Schon die von ihm verwandten Glasgefäße konnten Al abgeben. Für die aus Sporen gezüchteten Pteridophyten erwies sich nach Tauböck das Al als lebensnotwendig. Ob dieses auch für Blütenpflanzen zutrifft, ließ sich nicht beweisen, da es unmöglich war, Al aus Nährlösungen vollkommen auszuschließen. R. E. Lg.

Kramer, J., **Neue Fundamente der Zellen- und Gewebeforschung.** (Mikrokosmos **35**, 51, 1942.)

Die von Mentschikoff (1883) „als Phagozyten bezeichneten und für den Gewebeschwund verantwortlich gemachten Elemente sind nichts mehr als

das seiner gewöhnlichen Bindung und Differenzierung verlustig gehende und aus der zerfallenden Gewebsmasse allmählich wieder frei werdende embryonale Kern- und Zellenmaterial". Es entspricht dieses der schon von A. Weismann (1864) angenommenen Bildung freier Zellen aus Geweben. Beim Muskelzerfall werden Kerne frei.

[Ob bei dieser Leugnung vorherbestehender Phagozyten auch die Phagozytose bestritten werden soll, wird nicht behandelt.] R. E. Lg.

Reuter, L.-Wien, **Beobachtungen an den Spaltöffnungen von Polypodium vulgare in verschiedenen Entwicklungsstadien.** (Protoplasma 36, 321, 1942.)

Den morphologischen Veränderungen bei der Entwicklung der Spaltöffnungen bis zur Funktionstüchtigkeit gehen solche der C_H (Probe durch Neutralrotfärbungen) und eine Zunahme der Permeabilität für Azetamid, Äthylenglykol, Glyzerin, Harnstoff, Malonamid, KNO_3 und Erythrit einher. —r.

Plass, H.-Wien, **Zur Pathologie der Diatomeenplastiden I.** (Protoplasma 36, 345, 1942.)

Die Schlußübersicht der intravitalen und postmortalen Veränderungen ergibt zahlreiche Degenerationsformen, von denen die kapillare Kontraktion und unter dieser wieder jene unregelmäßigen Verlaufes, wie sie durch bestimmte Form, Inserierung und Viskosität der Plastiden bedingt wird, am häufigsten ist. Der zuvor kennzeichnende Viskositätsgrad (niedrig bei Anomoeoneis, hoch bei Pinnularia) wird bei den hier untersuchten Formen oft bis zur Erstarrung („Verknöcherung") erhöht (bei noch nicht behandelten Beispielen aber vermindert). Die Probe der Aufquellbarkeit mit NH_3 wird als geeignetes Kriterium zur Unterscheidung des Vital- und des Nekrosezustandes der Plastiden erkannt. —r.

Schmidt, W. J.-Gießen, **Polarisationsmikroskopische Beobachtungen an Amoeba proteus.** (Protoplasma 36, 370, 1942.)

Plasmalemma und Kernmembran sind negativ einachsig doppelbrechend mit optischer Achse senkrecht zur Fläche (Folientextur). Beim kriechenden Tier ist die Anisotropie vorn erhöht, hinten gesenkt (Bestätigung einer Kontraktion am Hinterende nach S. O. Mast, J. v. Gelei u. a.). Die kugeligen „lichtbrechenden Körper" Masts ($n_D \approx 1{,}54$) sind von den kleineren bipyramidalen Kristallen ($n_D \approx 1{,}618$) gut zu unterscheiden bei Untersuchung in Anilin ($n_D \approx 1{,}584$). Letztere können in Medien mit viel geringerer oder höherer Refraktion Doppelbrechung vortäuschen; mittels Behandlung mit absol. i-Propylalkohol mit Spur KOH bilden sie unter Lösung negativ doppelbrechende Nadeln, die sich im Überschuß von KOH lösen. Manchmal ist bei Einschluß in Kanadabalsam zwischen den beiden gegeneinander gerichteten Pyramiden eine unter 45° zur Pyramidenachse auslöschende Platte gefunden worden. —r.

Lanz, I.-Gießen, **Neue Beiträge zur Kenntnis der Systrophe des Protoplasmas.** (Protoplasma 36, 381, 1942.)

Durch Plasmolyse in 0,4 n $Ca(NO_3)_2$ entsteht in 2—3 Stunden an Epidermiszellen der Perigonblattoberseite von Phyllocactus durch Deplasmolyse nichtrückgängige Systrophe (Lebensdauer bis 14 Tage). Durch Prolaps vorgetriebene Aussackungen werden aber durch hypotonische Mittel zurückgetrieben. Vitalfärbungen mit Neutralrot oder Methylenblau ergeben die Ausfällung von Farbstoffkristallen. In $Ca(NH_3)_2$ + Neutralrot kann das Protoplasma unter Aufgeben der Systrophe quellen oder Kappenplasmolyse zeigen; durch die Quellung können plasmoptysenähnliche Vorgänge unter Abkugelung der ausgestoßenen Plasmaballen eintreten. Nach mehrtägiger Einwirkung des Plasmolytikums kann sich das Protoplasma lokal nektrotisieren und teilweise (manchmal samt dem Kern) zerfließen. —r.

Umrath, K.-Graz, **Über die Ausbreitung der durch Verwundung bedingten Viskositätsverminderung bei Spirogyra.** (Protoplasma 36, 410, 1942.)

Die angestellten Zentrifugierversuche ohne und mit Verwendung von Kochextrakten deuten darauf hin, daß die Herabsetzung der Strukturviskosität (ermittelt aus der leichteren Verlagerbarkeit der Chromatophoren) in der Nachbarschaft einer verletzten Zelle durch einen gelösten Stoff aus geschädigten Zellen bedingt wird, entgegen H. T. Northen aber nicht durch Erregungsleitung. —r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Veränderung des Molekulargewichts der Vitaide unter dem Einfluß des Wassergehalts des Protoplasmas und dem des Lichts.** (Protoplasma 36, 414, 1942.)

Plotnikow-Effekt und durchschnittliches Molekulargewicht der menschlichen Erythrozyten ($66^1/_2$ Mill.) vermindern sich bei Aufbewahrung in äquilibrierten und nichtäquilibrierten Salzlösungen anfangs ohne Eintritt von Hämolyse (Umwandlung primärer in sekundäre Vitaide, Abnahme der Resistenz der Zellen), später mit solcher (Zerfall auch der sekundären Vitaide). Mit hypotonischen Salzlösungen ergibt sich eine reversible Verminderung des Streuungseffekts (Abnahme des Molekulargewichts der Vitaide, bei sehr starker Hypotonie Hämolyse), mit hypertonischen eine schwache reversible Vergrößerung des Effekts und des Molekulargewichts. Entsprechend der Wasserverschiebung durch Hypo- bzw. Hypertonie verändert sich der Brechungsindex der Erythrozyten (1,422), und die Streuung der Xylol-Emulsionen erhöht sich mit Abnahme des Brechungsindex der Xyloltröpfchen gegen Zuckerlösungen wechselnder Konzentration (soweit der Tyndall-Effekt aller Emulsionen gleichbleibt). Direkte Belichtung vermindert nach längerer Zeit die Ultrarot-Streuung der Erythrozyten (teilweise Umwandlung der primären in sekundäre Vitaide), kurz einwirkende schwache UV-Strahlung verstärkt sie (Zunahme des durchschnittlichen Molekulargewichts, Synthese primärer Vitaide aus sekundären, nach 40 Minuten Einwirkung vielleicht sogar Polymerisation ersterer). —r.

Vaihinger, K.-Göppingen, **Die Bewegungsmechanik der Spaltöffnungen.** (Protoplasma 36, 430, 1942.)

Gegen die Verdickungsleistentheorie S. Schwendeners sprechen die Bewegungen von Spaltöffnungen ohne solche Leisten (Azolla) und die angestellten Versuche mit Schlauchmodellen; auch die Auffassung H. Ziegenspecks, daß der geringste Widerstand der Schließzellenwand in der tangentialen Ausdehnung der Rückenseite die horizontale Bewegungsrichtung bewirkt, steht nicht in Einklang mit den Modellversuchen, die zu folgender Deutung der Bewegung mit Turgorzunahme führen. Bohnen-

förmige Schließzellen sollen bei wachsendem Turgor an den Polabschnitten einseitig und von den Polspitzen gegen die Mittelabschnitte zunehmend horizontal verbreitert und dabei die freien Mittelabschnitte der Schließzellen von den Polabschnitten passiv mitgenommen werden, während bei hantelförmigen Schließzellen die blasenförmigen, großenteils dünnwandigen Polabschnitte bei Turgorzunahme eine einseitige Verbreiterung in der Flächenansicht erfahren, der freie Mittelabschnitt dabei aber passiv von den Polabschnitten nach außen verschoben wird.
—r.

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Beugungspolarisatorische Messungen an isotonisch und an isometrisch kontrahierten Insektenmuskeln.** (Protoplasma 36, 444; 1942.)

Die beugungspolarisatorischen Messungen an jenen Objekten und an Myosinfäden als Muskelmodell (siehe Kolloid-Z. 61, 269, 1932) führen zur Bestätigung des röntgen- und polarisationsoptisch, visko- und thermoelastisch und nach dem Kolloidverhalten erschlossenen leptonischen Bauplans der Muskeln, d. h. die isotonische Kontraktion dürfte mit einer Abrundung (Verkürzung? oder Einfaltung?) der stäbchenförmigen Mizelle, die isometrische anfänglich mit einer erhöhten Orientierung derselben zu erklären sein (während die nachfolgende rückläufige Veränderung kaum mit der „negativen Schwankung" der polarisationsmikroskopischen Analyse zusammenfallen dürfte und die schließliche geringere Zunahme der Beugungspolarisation vorläufig nicht erklärt werden kann).
—r.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Krebs, A.-Frankfurt a. M., **Künstlich ionisierte Luft als biologisch-medizinischer Faktor.** (Balneologe 8, 97, 1941.)

Die erst herrschende Auffassung, daß die therapeutische Wirkung eine rein elektrische sei, war zu einseitig. Die stoffliche Zusammensetzung ist ebenso wichtig. Vielleicht vermittelt die Ladung ein Wirksamerwerden des Chemischen (Rajewsky, Cauer, Kähler u. a.). Daneben ist die Teilchengröße zu berücksichtigen (Janitzky, Krebs, Wolodkewitsch). Übertriebene einseitige elektrische Beladung entspricht nicht den natürlichen Verhältnissen (Linke). Die verschiedenen Arten der pathologischen Staublungen raten zur Vorsicht bei Dauerbehandlungen. Bei Metallstaub können Schädigungen durch katalytische Wirkungen (Oligodynamik) auftreten (Flury, Loer).
R. E. Lg.

Israël, H., und M. Krestan, **Zur Methodik der luftelektrischen Messung. II. Die Zählung der Kondensationskerne.** (Gerlands Beitr. 58, 73, 1941.)

Danach gibt es noch kein Verfahren zu ihrer einwandfreien Auszählung. Bei der Wilson-Kammer hängt das damit zusammen, daß zu rasch von außen wieder Wärme zutritt. Die durch die Expansion bedingte Übersättigung besteht deshalb nur sehr kurze Zeit. Die Fällmethode gibt bis zu 74 Proz. geringere Kernzahlen als die Saugmethode.
R. E. Lg.

Köhler, H., **Eine experimentelle Untersuchung über Meerwasserkerne.** (Nova Acta Upsal. [4] 12, Nr. 6, 1941.)

Meerwasser wird künstlich zerstäubt und die Masse der entstandenen Tröpfchen bestimmt. Da die Konzentration des Salzgehaltes bekannt ist, läßt sich die Masse der in den Einzeltröpfchen vorhandenen Salze berechnen. Das ergibt Werte zwischen

$1{,}88 \cdot 10^{-14}$ g und $98{,}03 \cdot 10^{-14}$ g.

Die untere Grenze ist damit aber nicht erfaßt.
R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Wüstefeld, A., und L. Louwien-Hamburg, **Grenzflächenvorgänge bei der spanlosen Kaltverformung von phosphatiertem Eisen und Stahl.** (Metallwirtsch. 21, 1, 1942.)

Die günstige Wirkung der Phosphatschicht hierbei hatte man bisher dadurch zu deuten versucht, daß die Oberfläche schwammig sei, das Schmiermittel aufsauge und beim hohen Druck der Verformung wieder nach außen treten lasse, wodurch das Schmiermittel mit Sicherheit zwischen Werkstück und Werkzeug gelange. Die Nachprüfung ergibt aber, daß diese Schwammwirkung nicht vorhanden ist. Die Phosphatschicht wird vielmehr bei dem hohen Druck pulverisiert. Dieses Pulver bildet mit den Schmiermittelausscheidungen eine Paste, die analog wie beim „Kalken" von Eisenteilen die Kaltverformung beim Tiefziehen oder Pressen im Gesenk erheblich erleichtert.
R. E. Lg.

Fricke, R., und H. Müller-Stuttgart, **Zur allotropen Umwandlung feinverteilter Metalle auf Trägersubstanz.** (Naturwiss. 30, 439, 1942.)

Das oberhalb 450° beständige, kubisch flächenzentrierte β-Co kann sich auch bei Abkühlung auf Zimmertemperatur erhalten. Bei der mechanischen Beanspruchung, z. B. durch Zerreiben, geht es aber in das bei einer Temperatur unterhalb 450° beständige hexagonale α-Co über. War jedoch bei der Fällung γ-Al_2O_3 in fein verteilter Form eingelagert worden, so ist die α-Form bei Zimmertemperatur auch bei stärkstem Reiben stabil.
R. E. Lg.

Seeliger, R.-Greifswald, **Die Aufnahme von Edelgasen durch Metalle.** (Naturwiss. 30, 461, 1942.)

Die in einigen Metallen in größerer Menge enthaltenen Molekülgase, wie Wasserstoff, diffundieren in diesen in Atomform. Die Moleküle müssen also bei der Aufnahme ins Metall gespalten werden. Bei der Berechnung des hierzu notwendigen Energiebedarfs wird die Adsorptionswärme an den aktiven Stellen in Rechnung gesetzt.

Wider Erwarten erfolgt eine Aufnahme von Edelgasen trotz ihrer Einatomigkeit nur bei Beanspruchungen in Gasentladungsröhren und äußert sich dort als Aufzehrerscheinungen. Es handelt sich hier um ein Einschießen der Atome. Zum Teil wird das Eingeschossene durch die Kathodenzerstäubung wieder befreit.
R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Schraub, A.-Frankfurt a. M., **Über die optische Durchlässigkeit von Quarzglas.** (Physik. Z. 43, 64, 1942.)

Im Vergleich zum Kristall ist das Absorptionsvermögen des geschmolzenen Quarzes bei kleineren Wellenlängen als 260 mμ viel größer. Für die dabei auftretende Fluoreszenz hat Tsukamoto (1927) Verunreinigungen verantwortlich gemacht und Maddock (1939) hat diese Ansicht durch synthetische Versuche gestützt. Schraub rechnet daneben mit der Möglichkeit einer submikroskopischen Entglasung. R. E. Lg.

Schröder, H.-München, **Reflexionsverminderung und Konstitution des Glases.** (Glastechn. Ber. **20**, 161, 1942.)

Eines der Vergütungsverfahren besteht darin, durch Säurebehandlung andere Bestandteile so aus dem polierten Glase herauszulösen, daß in einer regulierbar dicken Oberflächenschicht nur (hydratisierte) SiO_2 verbleibt. Diese Schicht ist optisch homogen, d. h. sie setzt sich mit scharfer Abgrenzung gegen das Glasinnere ab. Bei Temperung bei 100 bis 200° C tritt eine lineare Schrumpfung dieser Oberflächenschicht von etwa 10 Proz. ein. Durch dieses Tempern, daß zuweilen selbst bei Zimmertemperatur noch etwas fortschreitet, wird die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Säuren usw. stark erhöht. Auf die Verengerung der Poren infolge der Schrumpfung scheint die Steigerung der Widerstandsfähigkeit allein nicht zurückzuführen zu sein. Denn Messungen der Wasserdampf-Adsorption lassen nach der Sinterung nur eine geringe Verminderung der effektiven Oberfläche erkennen. Dabei ist kaum ein Unterschied im optischen Reflexionsvermögen gegenüber der Oberfläche vor der Sinterung zu erkennen. „Die dichtere Schicht besitzt zusammen mit der geringeren Menge adsorbierter Fremdmoleküle des Normalzustandes ungefähr den gleichen Brechungsindex wie vor dem Sintern."

Bei anderen Verfahren handelt es sich um die Auflagerung glasfremder Schichten. Diese müssen auf dem Glase gewissermaßen kleben. Sieht man von den wenigen Fällen ab, wo das Haften sich durch van der Waalssche Kräfte (ebenfalls unterstützt durch Tempern) erklären ließe, so handelt es sich fast immer um Adsorptionskräfte. Vorhandensein von Dipol-Molekülen in der Schicht begünstigen diese. Entfernung des adsorbierten Wassers vor dem Aufbringen der Fremdschicht ist günstig. Nach C. H. Cartwright (1938) kann man aber auch Kittschicht aus Metalloxyden von wenigen Molekülen Dicke anwenden. R. E. Lg.

Jebsen-M., H.-Gelsenkirchen, **Ein Fall totaler Zerstörung von Wannenbodensteinen durch ihre geringe Verunreinigung.** (Glastechn. Ber. **20**, 178, 1942.)

In die Schamottemasse war Siliziumkarbidstaub als Verunreinigung hineingeraten. Durch Auflösung desselben im Glasfluß entstanden Poren. Noch stärker äußert sich die Sprengwirkung der dabei entstehenden Kohlensäure. R. E. Lg.

Sweitzer, C. W., und A. E. Craig-Pittsburgh, Penn., **Kolloider Kohlenstoff als Hilfsmittel beim Mahlen in der Portlandzementindustrie.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 751, 1940.)

Mahlhilfsstoffe werden in der Zementindustrie immer wichtiger, weil sie die Wirksamkeit der Klinkervermahlung verbessern. Ein Zusatz von nur 0,32 Proz. Kanalkohle, wie sie in der Kautschukindustrie auch benützt wird, verringert die Mahldauer bzw. die Korngröße um etwa 30 Proz. Der mit Kohlezusatz vermahlene Zement besitzt eine etwas größere Konsistenz und etwas geringere Bindungszeit. Zug- und Druckfestigkeit der Zementmörtel sind höher, was alles wohl auf die verringerte Korngröße zurückzuführen ist. Gegenüber dem Einfrieren und Auftauen verhalten sich die mit Kohlezusatz vermahlenen Zemente ebenso wie die Kontrollen. Kohlezusätze von nur 0,08 Proz. wirken reinigend auf die Innenflächen der Mühlen und die Außenflächen der Mahlkugeln in Kugelmühlen. Erhöht man den Kohlezusatz auf das Optimum von 1,28 Proz., so erhöht man dadurch die Mahlfeinheit des Zementgutes um 50 Proz. Pr.

Clark, G. L., W. F. Bradley-Urbana, Ill., und V. J. Azbe-St. Louis, Mo., **Probleme beim Kalkbrennen. Ein neuer Anregungsversuch durch die Studien der Röntgen-Diagramme.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 972, 1940.)

In dem uralten Verfahren des Kalkbrennens werden heute viele empirische Methoden noch immer angewandt. Einige praktische Probleme versucht man hier auf dem Wege der Röntgen-Diagramme zu untersuchen, um das Verhalten der Produkte voraussagen zu können, die man im Kalkofen erhält, also Ätzkalk oder gelöschten Kalk. Zwischen weich- und hartgebrannten Kalken mit hohem CaO-Gehalt besteht ein deutlicher Strukturunterschied. Es werden die Einflüsse der folgenden Faktoren untersucht: Hoher Gehalt an MgO, Krustenbildung, die Zusammensetzung und der Bildungsmechanismus von Kernen in dolomitischen Kalken, die Struktur und die Eigenschaften hydraulischer Kalke als Funktion des Silikatgehaltes, Abhängigkeit der Eigenschaften plastischer Kalkhydrate auf die Teilchenform, Einfluß der Hydrierungsgeschwindigkeit auf die Wärmeentwicklung und das Kristallwachstum sowie die verzögernden Einflüsse von MgO. Eine große Anzahl technischer Muster sind für die Untersuchung zugrunde gelegt worden. — Um auf ganz genaue quantitative Bewertungen der Röntgen-Diagramme kommen zu können, wäre die quantitative Kontrolle und die Wertbestimmung des Gehaltes an CaO-Hydraten erforderlich, und die Eigenschaften, die durch diese Bestandteile hervorgerufen werden, müßte man ebenfalls genau bewerten. Jedenfalls sind die gewünschten Struktureigenschaften in einem gebrannten Kalk verschieden, je nach dem Verwendungszweck. Wenn man nun aus dem Röntgen-Diagramm eines hartgebrannten Kalkes feststellt, daß grobe Körner gebunden durch glasige, hochschmelzende Verunreinigungen vorliegen, so ist der Kalk offensichtlich als hartgebrannter Kalk von unerwünschter Qualität. Liegt ein weichgebrannter, sehr aktiver Kalk mit großem CaO-Gehalt vor, so hat er den Nachteil der Lagerunbeständigkeit. Kalk, der als Ätzkalk angewandt werden soll, muß unter anderen Bedingungen gebrannt werden und eine andere Struktur aufweisen als ein zum Löschen bestimmter Kalk. Pr.

d) Photographie.

Hautot, A., und L. Falla, **Über den Herschel-Effekt in der Photographie. VI.** (Bull. roy. Soc. Liége **10**, 389, 1941.)

Die längere Reihe von Versuchen führt zu dem Deutungsversuch, daß die Abschwächung des latenten Bildes auf AgBr auf einer Dispergierung der unentwickelten Körner beruht. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Riess, W.-Worms, **Die Herstellung eines kalk- und säurebeständigen Emulgators für die Lederindustrie.** (Collegium **1942**, 269.)

Die bei der Fabrikation synthetischer Fettsäuren anfallenden Vorlauffettsäuren mit C_3 bis C_9 sind für die Seifenfabrikation ganz unbrauchbar, da ihre Alkalisalze nicht schäumen und nur geringes Emulgiervermögen haben. Sie besitzen außerdem den für Butter-, Capron- und Caprylsäure äußerst unangenehmen

Geruch. Es wird ein katalytisches Verfahren der Molekülvergrößerung beschrieben, das über Ketonherstellung zu löslichen Sulfonaten mit hohem Schaum-, Netz- und Emulgiervermögen und hoher Kalk- und Säurebeständigkeit führt. Sie haben eine gewisse Verwandtschaft zu den Nekalen. Sie befördern beim Lickern das Eindringen des Fettes in das Leder.
R. E. Lg.

Gustavsson, K. H.-Valdemarsvik, Schweden, **Der bestimmende Einfluß der Organisation der Proteine auf ihr Reaktionsvermögen.** (Svensk kem. Tidskr. **54**, 74, 1942.)

Es bestehen große Unterschiede zwischen dem Kollagen der Säugetiere und dem der Knochenfische. Bei ersterem ist die Packung der Peptidbindungen geschlossener. Die starken Querbindungen zwischen den Ketten scheinen die Ursache für die große Widerstandskraft gegen den Angriff von Trypsin zu sein. Beim Fischkollagen scheinen nur salzartige Querverbindungen vorhanden zu sein.

Die Kontraktion (Schnurren) erfolgt bei Fischkollagen schon in Wasser von 45° C, also 25° tiefer als bei Kalbshaut.

Wenn das Kollagen der Säuger durch die lyotropen Rhodanide und $CaCl_2$, durch starke Harnstofflösungen, durch quellend wirkende saure und alkalische Lösungen und durch hydrothermale Behandlung die gleiche irreversible Denaturierung erfahren, so wird die Ursache in einer Sprengung von Peptidbindungen zu suchen sein. Das Bindungsvermögen für aggregierte Chromisalze und vegetabilische Gerbstoffe wird dadurch erhöht, während dasjenige für niedrigmolekulare Chromisalze und kondensierte aromatische Sulfonsäuren nicht beeinflußt wird. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Roberts, G. L., **Einfluß der Teilchengröße auf Eigenschaften und Abreibfestigkeit rußgefüllten Kautschuks.** (India Rubber World (New York) **101**, 39, 1940.)

Mit 24 Gasrußen verschiedener Feinheitsgrade werden Kautschukmischungen hergestellt und ihre Plastizität bestimmt. Die vulkanisierten Mischungen werden dann in einer Sauerstoffbombe oder im Ofen gealtert und der Abreibwiderstand bestimmt. Es zeigen die Ruße kleinster Teilchengröße einen hohen Abreibwiderstand bei geringer Plastizität, während die groben den Mischungen eine hohe Plastizität bei gleichzeitig geringem Abreibwiderstand verleihen.
Ueberreiter.

Booth, E. W., und D. J. Beaver-Nitro, W. Va., **Die Vulkanisierung von Kautschukmischungen. Der Einfluß von H_2S auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 1006, 1940.)

Kautschuk nimmt 1 Proz. H_2S bei Zimmertemperatur auf und ist dann damit gesättigt. Durch diese Behandlung werden alle technisch üblichen Beschleuniger in ihrer Wirkung auf Vulkanisationsgeschwindigkeit verzögert, und zwar proportional dem H_2S-Gehalt. Der H_2S wirkt sich auf die physikalischen Eigenschaften der fertigen Produkte verschieden aus. Bei Beschleunigern der Gruppe des Mercaptobenzothiazols und beim Diphenylguanidin tritt keine dauernde Veränderung durch H_2S ein, aber die Thiokarbamate, Thiuramdisulfide, Aldehydamine und Bleiglätte werden in ihrer Wirksamkeit definitiv verzögert. Wenn man Kautschuk mit Stoffen der ersten Gruppe von Beschleunigern nach der Behandlung mit H_2S im Vakuum entgast, so kommen sie auf die normale Vulkanisationsgeschwindigkeit zurück. Wenn man ebenso bei der zweiten Gruppe verfährt, so bleibt auch nach dem Entgasen der Verzögerungeffekt übrig. Die Vergrößerung des Gehaltes der Kautschukmischung an S oder an ZnO verändert den Verzögerungseffekt nicht. Durch die Einwirkung von H_2S bildet sich kaum ZnS. Allgemein kann man sagen, daß die H_2S-Behandlung von Kautschukmischungen die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelbindung an Kautschuk verzögert, und in keinem Falle verbessert eine solche Behandlung die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisates. Pr.

Abernathy, H. H., **Wasserlösliche und unlösliche Bechleuniger für Latex.** (Rubber Age [New York] **50**, 195, 1941.)

Es wird die Frage untersucht, ob der wasserlösliche Latexvulkanisationsbeschleuniger vom Kautschuk adsorbiert wird oder nicht. Eine bestimmte Latexmenge wird mit je wasserlöslichem und wasserunlöslichem Beschleuniger versetzt und zum Trocknen auf eine poröse Unterlage und eine Glasplatte ausgegossen. Die so erhaltenen Filme werden auf ihren Modul, Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung untersucht. Zwischen den auf Ton und Glas getrockneten Proben kann man keine Unterschiede feststellen, die auftreten müßten, falls der wasserlösliche Beschleuniger vom Kautschuk nicht absorbiert, sondern in der porösen Unterlage versickern würde. Die geringen Abweichungen werden auf die verschiedenen, durch die Trocknung auf Glas und Ton erzielten Oberflächen zurückgeführt, da sie in gleicher Weise bei den mit löslichen und nichtlöslichen Beschleunigern hergestellen Filmen auftreten. Ueberreiter.

Anonym, **Elektrische Leitfähigkeit von Kautschuk.** (Rubber Age [New York] **50**, 203, 1941.)

Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Kautschuks ist nicht nur die Kenntnis des inneren, sondern auch die des Oberflächenwiderstandes wesentlich. Eine einfache Apparatur wird beschrieben und skizziert, die beide Werte zu ermitteln gestattet. Der innere Widerstand wird durch Kompensation der vorhandenen Spannung, der Oberflächenwiderstand dadurch bestimmt, daß 2 Elektroden in verschiedenem Abstand aufgelegt werden und man die Spannung ermittelt. Aus der Differenz der durch die beiden Methoden ermittelten Werte läßt sich der Oberflächenwiderstand leicht ausrechnen.
Ueberreiter.

Staudinger, H., und Kl. Fischer, **Über die Konstitution der Evonymus-Guttapercha.** (J. prakt. Chem. N. F. **160**, 303, 1941.)

Fraktionierung zeigt, daß sie im nativen Zustand Makromoleküle gleicher Größe aufweist. Die osmotische Bestimmung der Molekülgröße ist wegen der großen Empfindlichkeit nur zu $\pm$ 7 Proz. möglich. Aber viel genauer ist das auch bei niedrigmolekularen Stoffen nicht. Bei Kenntnis der Konstitution ist das dann durch additive Errechnung aus den Atomgewichten möglich. Bei makromolekularen Stoffen fehlt diese Möglichkeit.

Bei Stoffen mit einfachen, unverzweigten Fadenmolekülen ist zu einer Beurteilung ihrer physikalischen Eigenschaften, z. B. ihrer Festigkeit, vor allem die Kenntnis der Länge der Makromoleküle notwendig. Bei verzweigten Makromolekülen, wie sie vielleicht die Evonymus-Guttapercha besitzt, muß man zur Be-

urteilung der physikalischen Eigenschaften neben dem Molekulargewicht auch noch die Art und Zahl der Verzweigungsstellen und die Lage der Seitenketten kennen. Die Bestimmung der Anordnung von 2000 Isoprenresten in diesem äußerst komplizierten Makromolekül macht natürlich viel größere Schwierigkeiten als bei einem niedrigmolekularen Stoff.
R. E. Lg.

Compagnon, P., und O. Bonnet-Institut Français du Caoutchouc, **Kautschuk-Anhydride. II. Herstellung und Vulkanisation.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 79, 1942.)

Die Reaktion des Maleinsäureanhydrids mit dem Kautschuk auf der Mischwalze erfordert ganz spezielle Bedingungen. Diese werden genauestens beschrieben, desgleichen die einzelnen Phasen der Reaktion. Das erhaltene Produkt ist trocken und nervig, kann aber durch Weiterbehandlung auf der Walze wieder zu einem einheitlichen geschmeidigen Fell verarbeitet werden. Zahlreiche Chemikalien, die als Gifte wirken, werden aufgezählt.

Sodann werden Verarbeitungsschwierigkeiten erörtert und die neuartigen technischen Anwendungsmöglichkeiten aufgezählt, unter denen hohe Lösungsmittelbeständigkeit und geringe Gasdurchlässigkeit hervorzuheben ist. Das Verfahren müßte auch auf synthetische Doppelbindungen enthaltenden Kautschuk anwendbar sein. Ueberreiter.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Kinet, J., und R. Coutrez, **Neue Untersuchungen an Gelatine.** (Bull. Soc. chim. Belgique **50**, 195, 1941.)

Stützen für die Ansicht, daß darin neben der basischen NH_2-Gruppe zwei verschieden starke saure Gruppen, COOH und CONH, enthalten sind.
R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Kaess, G.-Karlsruhe, **Prüfung von Verpackungen für Gefrierdauerwaren.** (Verpackung **15**, Nr. 21, 22, 1940.)

Zur Prüfung der Wasserdampfdurchlässigkeit arbeiten die Apparaturen mit 2 Zellen mit verschiedener relativer Feuchtigkeit der Luft, welche durch die zu prüfenden rohen oder imprägnierten Papiere usw. als Membran getrennt sind (W. Staedel 1933, W. H. Charch 1935), zu umständlich bei der Untersuchung sehr vieler Proben. N. Wolotkewitsch hat deshalb ein Massenverfahren, bei dem es sich anscheinend mehr um die anfängliche Wasserdampfaufnahme handelt, die gewichtsmäßig festgestellt wird, ausgearbeitet. Danach erwies sich die Wasserdampfdurchlässigkeit bei — 15° je nach dem Fabrikat 5- bis 80mal kleiner als bei + 20°.

Die Luftdurchlässigkeit wird mit dem Instrument von Schopper festgestellt. Sie ändert sich bei jener Temperaturänderung kaum.

Die Versuche zur Feststellung der Dichte für Riechstoffe sind wegen ihrer Schwierigkeit noch nicht abgeschlossen. Ihre Löslichkeit in manchen Imprägniermitteln, Weichmachern usw. ist zu beachten. [Im Zusammenhang damit macht R. Heiss (Obst- und Gemüseverwertungs-Ind. **28**, 289, 1941) darauf aufmerksam, daß die Wände der Kaltlagerräume oft Geruchstoffe aus einer vorhergehenden Lagerung festhalten und sie an Obst und Gemüse abgeben.]
R. E. Lg.

Whittier, E. O., und S. P. Gould-Washington, D. C., **Herstellung von Kasein-Faser.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 906, 1940.)

Eine kurze Übersicht über den Gegenstand der Patente der Verfasser und von Ferretti und Todtenhaupt.

Das Kasein wird in Alkalien gelöst, Salze von Al, Ca und Ba werden zur Erhöhung der Festigkeit, Fettsäuren zur Verbesserung der Biegsamkeit zugesetzt. Die Faser wird durch Säuren koaguliert und durch Zucker und gewisse Salze entwässert. Eine weitere Verstärkung der Faser wird durch Gerbung mit Aldehyden herbeigeführt, während Öl-Emulsionen die Weichheit und Biegsamkeit weiter verbessern.
Pr.

Hawkins, A. W., und W. L. Beuschlein-Seattle, Wash., **Trocknungscharakteristik von Zylindern aus regeneriertem Zellstoff.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 944, 1940.)

Es wird die Herstellung solcher Zylinder beschrieben und die Ergebnisse der linearen und raummäßigen Schrumpfung sowie der Trocknungsgeschwindigkeit wiedergegeben. Wie schon früher festgestellt, zeigt die Trocknungskurve drei periodische Abschnitte. Den ersten dieser Abschnitte hat man als denjenigen der konstanten Trockengeschwindigkeit bezeichnet, aber in Wirklichkeit nimmt die Geschwindigkeit auch in diesem Abschnitt zu. Die Oberfläche ist nämlich durch kleine feuchte Flächen bedeckt, die der Zahl und Größe nach während der ersten Periode gleichbleiben und so zu einer zunehmenden Trocknungsgeschwindigkeit führen, wenn man das je Stunde und je qcm entfernte Wasser wiedergibt, weil nämlich die Oberfläche sehr schrumpft.
Pr.

Staudinger, H., und E. Husemann-Freiburg i. Br., **Über anormale Viskositätszahlen von Nitrozellulosen aus Holz.** (Naturwiss. **29**, 534, 1941.)

Im Gegensatz zur Baumwolle enthält Holzzellulose gewisse Beimengungen, welche mit der Nitriersäure reagieren und damit eine unerwartet hohe Viskosität schaffen. Durch Vorbehandlung mit NaOH im Autoklaven können diese Beimengungen beseitigt werden.
R. E. Lg.

Reumuth, H.-Höchst, **Der mikroskopische Feinbau der Wolle.** (Klepzigs Textil-Z. **1942**, 288.)

Zum weiteren Aufschluß über den außerordentlich verwickelten Aufbau des Haares dient hier neben Mikroskopie und Ultramikroskopie auch das Zeisssche Phasenkontrast-Verfahren, dessen Leistungen selbst durch die Elektronenmikroskopie nicht immer ersetzbar sind. Die alte Zerlegung mit Ammoniak (v. Nathusius 1860), welche durch den Enzymabbau nach Reumuth zeitweise verdrängt erschien, hat jetzt in einer Abwandlung doch wieder Bedeutung erlangt. Die Ablehnung des Gedankens von R. Haller, daß Ammoniak durch Wegnahme einer Kittsubstanz (Lanain) die Einzelfasern freilege, hat sich bei Reumuth erhalten. Viel über den Innenaufbau ist enthüllt worden durch die Quellungen in Kupferoxyd-Ammoniak oder NaOH, nachdem es Reumuth gelungen war, einwandfreie Querschnitte herzustellen. Die Paulysche Diazo-Färbung ist weiter ausgebaut. Zu Beginn erweist sich die Schädigung (auch durch Wasser, verschiedene Textilhilfsmittel, Bestrahlungen) oft auf wenige Stellen der Oberfläche beschränkt.

Zwei Schutzschichten für die anfangs sehr wenig widerstandsfähige Fibrillensubstanz (da Verhornung

erst im obersten Drittel der Haarwurzel eintritt) werden behandelt. Einerseits sind es die dachziegelartig gelagerten Schuppen, deren vielfältige Struktur bei den verschiedenen Haarsorten sich auch in dem Relief-Abklatschverfahren von Reumuth enthüllt. Andererseits ist es die von den Fettdrüsen geschaffene Wollfett-Hülle, die geschlossener ist, als man es bisher gewöhnlich annahm. Sie spielt auch bei der Verarbeitung und im Fertigprodukt noch eine große Rolle für die Elastizität usw. Denn nur der klumpige Überschuß darf bei der Wollwäsche entfernt werden. [Das Einspinnen in ein fettiges Medium kann auch zu einer Langmuir-Orientierung der Oberflächenmoleküle führen und dadurch das hydrophobe Verhalten erhöhen. Auch darin hat die Kunstwolle ein Vorbild in der Naturwolle. Ref.] R. E. Lg.

Husemann, E., und O. H. Weber-Freiburg i. Br., **Der Karboxylgehalt von Faser- und Holzzellulosen.** (J. prakt. Chem. N. F. **159**, 334, 1942.)

Die Angaben von E. Schmidt (1931, 1932), daß in gewissen Zellulosen geringe Mengen von Karboxylgruppen vorhanden seien, werden an Zellulosen aus Baumwolle, Ramie, Kapok und mehreren Holzarten mittels der Reversibel-Methylenblaumethode nachgeprüft. Bei Holzzellulosen wird tatsächlich ein hoher Karboxylgehalt nachgewiesen. Er kann nicht etwa auf Beimengung von Holzpolyosen zurückgeführt werden.

Es wird die Frage nach der Bedeutung der Karboxylgruppen in den Pflanzenzellen gestellt. Das einzellige Baumwollhaar, das neben wenig Wachs und Pektin nur Zellulose enthält, löst sich leicht in Schweizers Reagens. Aus Mehl einer verholzten Zellwand, die 40 Proz. Zellulose und je 20 bis 30 Proz. Lignin und Holzpolyosen enthält, lassen sich damit aber nur geringe Anteile ausziehen. Wahrscheinlich sind die einzelnen Holzbestandteile durch chemische Bindungen miteinander verknüpft. Wahrscheinlich erfolgen diese Bindungen teilweise an Karboxylgruppen. Jedenfalls gelang es, einen chemischen Unterschied zwischen den Faser- und Holzzellulosen aufzuweisen. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Carmody, W. H., H. E. Kelly und W. Sheehan-Springfield, Ohio, **Nebenprodukte der Kohle. Die Hydrierung von Indol-Kumaron-Harzen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 684, 1940.)

Das Gelbwerden von Indol—Kumaron beruht auf der Ausbildung einer stark ungesättigten Molekülstruktur, die für die Fulvene typisch ist. Die Bildung dieser stark gefärbten Körper wird durch Hydrierung der Harzmasse verhindert. Das ursprünglich gegenwärtige Fulven wird durch Bleichung mit Wasserstoff zerstört. Als Katalysator wird Nickel benutzt. Die Bedingungen zur Erzeugung von wasserklarem Harz werden angegeben. Pr.

Carmody, W. H., und H. E. Kelly-Springfield, Ohio, **Nebenprodukte der Kohle. Die Eigenschaften hydrierter Indol-Kumaron-Harze.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 771, 1940.)

Die Hydrierung der technischen Indol-Harze hat zu einer neuen Gruppe von Polymeren geführt, welche gegen UV-Licht und atmosphärische Oxydationen äußerst widerstandsfähig sind, und die bei Bewitterungsproben eine geringere Verfärbung aufweisen. Der Sättigungszustand in diesen Harzen gibt ihnen auch eine erhöhte thermische Widerstandsfähigkeit. Auch unter erschwerten Beheizungsbedingungen bewahren sie ihr ursprüngliches Molekulargewicht und ihren Schmelzpunkt. Die chemische Widerstandsfähigkeit ist vorzüglich gegen Säuren, Alkalien, Fruchtsäfte und alkoholische Getränke, so daß man sie zur Auskleidung von Behältern und von Blechkanistern verwenden kann, in der Nahrungsmittelindustrie wie in den Fällen, wo es sich um Mineralsäuren oder Salzlösungen handelt. Eine gemeinsame Verarbeitung mit vielen neueren synthetischen Stoffen, auch mit kautschukähnlichen Werkstoffen, Vistanex und Äthylzellulose, ist möglich. Pr.

Bradley, T. F., und H. F. Pfann-Stamford, Conn., **Trocknende Öle und Harze. Die Konstitution des Gels aus trocknendem Öl.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 694, 1940.)

Durch thermische Behandlung einer Mischung von Oiticica- und Sardinen-Öl gewinnt man ein geliertes Produkt mit 70 Proz. polymerisierter amorpher Glyzeride, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, und 30 Proz. einer löslichen flüssigen Phase solcher Glyzeride. Die unlösliche Phase des Gels enthält di- und monobasische Säuren, das berechnete Molekulargewicht beträgt etwa 7300. Die weniger hoch polymerisierte lösliche Phase des Gels läßt auf ein Molekulargewicht von etwa 2800 schließen. Daneben sind etwa 10 Proz. freie Säure gegenwärtig. Pr.

Payne, H. F.-Brooklyn, N. Y., **Leinölfilme. Ihre Durchlässigkeit, Adsorption und Löslichkeit.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 737, 1940.)

Die drei Eigenschaften sind stark verschieden bei Filmen aus unbehandeltem, mit Alkali raffiniertem Leinöl und bei gekochtem Öl. Die Zeitdauer der Hitzebehandlung ist von geringerem Einfluß als diese Behandlung als solche. Ob man die Verkochung an der Luft oder im Vakuum macht, ist auf die Filmeigenschaften von geringerem Einfluß. Die Wasseradsorption der Filme ist größer bei solchen aus stark saurem Öl, aber die Diffusion der Feuchtigkeit durch einen Film hindurch wird durch die Bildung von Metallseifen verzögert, die sich in Ölen mit großem Säuregehalt eher bilden. An der Luft getrocknete Filme sind mit Bezug auf die Sauerstoffaufnahme und die daraus folgende Zersetzung weniger widerstandsfähig gegen Wasser als gebackene Filme. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedener Öle geben als solche kein klares Bild über die physikalischen Eigenschaften der aus ihnen hergestellten Filme, weil zu viele Variable hereinspielen. Pr.

Bradley, Th. F., und W. B. Johnston-Stamford, Conn., **Trocknende Öle und Harze. Auf die ungesättigte C=C-Bindung bezügliche Reaktionen während der thermischen Behandlung einiger Ester ungesättigter C_{18}-Fettsäuren.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 802, 1940.)

Bei der Erhitzung von CH_3- oder C_2H_5-Estern ungesättigter C_{18}-Fettsäuren auf 300° geht der Grad der Nichtsättigung zurück, und es bilden sich zahlreiche Abkömmlinge. Die hauptsächlichen Reaktionsprodukte sind Polymere und von diesen wiederum Dimere. Die drei Körperklassen, welche hier in erster Linie auftreten, und der wahrscheinliche Bildungsmechanismus, werden dargestellt, ferner der Einfluß dieser Verbindungen auf die Qualität von Standölen. Pr.

Johnstone, H. F., I. H. Spoor und W. H. Goss-Urbana, Ill., **Die Eigenschaften der Mischungen von Sojabohnenöl mit Lösungsmitteln.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 832, 1940.)

Für die Berechnung technischer Anlagen werden physikalische Konstanten der Mischungen von Sojabohnenöl mit Hexan, Äthylendichlorid und Trichloräthylen mitgeteilt. Im allgemeinen wird in dem Öl durch Lösungsmittel die Assoziation zwischen den Glyzeridmolekülen aufgelockert, was sich in einem starken Ansteigen der Fließfähigkeit auswirkt. Lösungsmittel, die Wasserstoffbindung zeigen, scheinen Komplexmoleküle mit einem Bestandteil des Öles zu bilden, welcher in geringerem Umfange zugegen ist. Das ist von Wichtigkeit bei der Auswahl selektiver Lösungsmittel, welche die verschiedenen Bestandteile des Öles auftrennen sollen. Pr.

Hirst, L. L., H. H. Storch, C. H. Fisher und G. C. Sprunk-Pittsburgh, Penna., **Hydrierung hochflüchtiger bituminöser Kohlen. Angenäherte Analyse und Charakteristik der Produkte.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 864, 1940.)

Angaben über Versuchsarbeiten über Kohlehydrierung in der flüssigen Phase für drei hochflüchtige bituminöse Kohlen. Analytische Daten über die bei der Hydrierung erzeugten Stoffe werden mitgeteilt, aus denen hervorgeht, daß technisch wertvolle organische Rohstoffe auf diesem Wege gefunden werden können. Pr.

Gabriel, G. L.-New York, **Die Nitroparaffine. Neue Synthetica für synthetische Zwecke.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 887, 1940.)

Nitroparaffine werden jetzt von der Commercial Solvents Corporation, New York, großtechnisch hergestellt. Die chemischen Eigenschaften und Reaktionen einiger Derivate werden aufgezeigt, und auf die große technische Bedeutung dieser Stoffklasse wird nachdrücklich verwiesen. Pr.

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Polarisationsmikroskopische Versuche mit Vaseline.** (Bl. Unters.- u. Forsch.-Instr. **16**, 1, 1942.)

Bei dieser Untersuchung zeigen sich eingebettet in eine amorphe Masse feine Kristallnadeln, die an den Enden zugespitzt sind. Beim Erwärmen verschwinden sie, um beim Abkühlen wieder aufzutreten. Beim Streichen gehen sie aus der wahllosen Anordnung in eine Parallellagerung über. Darauf wird zurückgeführt, daß die Masse mit den ungeordneten Kristalliten schwerer verstreichbar ist als die einmal orientierte. Das wird mit der Wirkung von Schmiermitteln verglichen.

Bei einem unter dem Deckglas erstarrten Schmelztropfen lagern die Kristallite am Rande parallel zu diesem. So ordnen sie sich auch um Luftbläschen, Tropfen von Wasser oder Glyzerin herum an, nicht aber um Tierkohle oder Lykopodium. Das wird verglichen mit der Lagerung der Mizellen der Zellulose im Pflanzengewebe. R. E. Lg.

l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.

Valaer, P.-Washington, D. C., **Schottischer Whisky.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 935, 1940.)

Am schottischen Whisky ist sein rauchiger Geschmack besonders charakteristisch. Diese Geschmacksstoffe kann man durch wiederholte fraktionierte Destillation isolieren. Der importierte echte schottische Whisky ist leichter im Geschmack und Aroma als amerikanische Sorten. Während der Lagerung in feuchten und kühlen Räumen in Schottland geht der Alkoholgehalt herab. Bei den wärmeren und trockeneren Lagerungsbedingungen in USA. nimmt er zu. Die Farbe ist im allgemeinen einem künstlichen Karamelzusatz zuzuschreiben. Wegen der niedrigeren Lagertemperatur, der Feuchtigkeit und dem immer wiederholten Gebrauch weißer Eichenholzfässer gehen die Lagerveränderungen beim Altern des schottischen Whiskys langsamer vonstatten als unter den amerikanischen Bedingungen, wo man in verkohlten Eichenholzfässern die Ware aufhebt. Zwischen den verschiedenen Sorten bestehen Unterschiede auch wegen der Vermischung mit verschiedenen Arten von Sprit. Zur Beurteilung, ob schottisches Malz verwendet worden ist, bestimmt man den Fusel-Ölgehalt. Methanol darf darin nicht vorkommen. Um die Menge des benutzten Malzes zu ermitteln, kann die Furfurol-Bestimmung von Nutzen sein, da man es nicht leicht künstlich zusetzen kann. Die 4 Klassen von schottischem Malz unterscheiden sich etwas durch ihren Torfgeschmack, aber in der chemischen Analyse unterscheiden sie sich kaum. Die irischen Whiskysorten sind meistens in der Substanz („Body") schwerer als ungemischte schottische Malz-Whiskys und viel schwerer als schottische Verschnitte. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie.

Simons, E. J., L. O. Buxton und N. B. Colman-Harrison, N. J., **Die Zerstörung des Vitamin A in Lebertranen. Das Verhältnis zur Peroxydbildung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 706, 1940.)

Der Anteil des in Lebertranen verschiedenen Peroxydgehaltes oxydierten Vitamin A ist von der ursprünglichen Vitamin-Konzentration unabhängig. Setzt man verschiedene Trane der Lufteinwirkung aus, so zeigen sich zwei Gruppen von Ölen, die sich durch ihren Sättigungsgrad unterscheiden. Öle mit mehr ungesättigten Bestandteilen haben einen geringeren Vitaminverlust bei verschiedenen Peroxydwerten als die anderen Öle bei den gleichen Werten. In jeder Gruppe für sich ist der Gehalt an oxydiertem Vitamin A abhängig vom Peroxydgehalt des Öles. Je höher dieser Peroxydgehalt beim Stehen an der Luft wird, um so größer ist der Verlust an Vitaminen. Beim Lagern ist niedrige Temperatur von Vorteil. Pr.

Elder, L. W., jr.-Battle Creek, Mich., **Geschmackswertverringerung („Staling") im Vergleich zum Ranzigwerden im gerösteten Kaffee. Beim Rösten entstandene Antioxygene.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 798, 1940.)

Vergleicht man die Oxydations-Induktions-Periode eines aus Kaffee extrahierten Öles vor und nach der Röstung, so erweist sich die Stabilität des aus geröstetem Kaffee gewonnenen Öles gegenüber dem Öl aus grünem Kaffee um etwa dreimal größer. Wenn man das aus grünem Kaffee gewonnene Öl für sich allein dem Röstprozeß aussetzt, so wird seine Stabilität dadurch nicht verbessert. Wenn man aber dem Öle aus grünem Kaffee gewisse Pyrolyseprodukte des gerösteten Kaffees zufügt, vorzugsweise Pyrrol und aliphatische Merkaptane, so wird die Ölstabilität sehr erhöht. Das Studium einer großen Zahl solcher Zusatzprodukte einschl. der heterozyklischen Iminoprodukte führt zu einer ganzen Reihe wirksamer Antioxygene.

Ein praktischer Versuch, auch die Lagerung von gemahlenem, geröstetem Kaffee inbegriffen, welcher mit einer kleinen Menge Pyrrol versetzt war, bewies die endgültige Stabilisierung der Ölfraktion, aber eine Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Abgestandenwerden („Staling") wird durch eine solche Behandlung nicht irgendwie verbessert. Pr.

Weingand, R.-Bomlitz, **Zellglas als Verpackungsmaterial in der Lebensmittelindustrie.** (Chemiker-Ztg. 66, 178, 1942.)

Zellglas = Cellophan = Transparit ist reine aus Viskose hergestellte Zellulose. Sie ist von solcher Porenfeinheit, daß selbst Wasserstoff sie kaum zu durchdringen vermag. Da Zellglas aber in Wasser quillt, und zwar fast sein eigenes Gewicht an Wasser aufzunehmen vermag, so ist es verständlich, daß es wasserdampfdurchlässig ist. Um dies auszuschließen, kann es mit einer geeigneten Lackschicht überzogen werden. Das „wetterfeste Zellglas" solcher Art setzt die Durchlässigkeit für Wasserdampf auf ein Minimum herab. Man verwendet hierfür Kollodiumlack mit Zusatz von Natur- und Kunstharz und Weichmacher. Der Lacküberzug wird neuerdings so zusammengesetzt, daß er sich heiß verklebt und fugenlose Verpackung ergibt. Um das Produkt völlig wasserfest zu machen, wird eine 0,1 μ starke Zwischenschicht aus einem harzartigen Polymerisationsprodukt aus Maleinsäureanhydrid und Styrol oder Vinylmethyläther aufgebracht, welche das Zellglas mit der eigentlichen Lackschicht knitterfest vereinigt. Das so ausgerüstete Zellglas ist gleich gut beständig gegen erhöhte Temperatur beim Sterilisieren und gegen tiefe Temperatur beim Tiefgefrieren. — Das Zellglas kann durch geeignete Zusätze gegen ultraviolettes Licht praktisch undurchlässig und durch keimtötende Zusätze für Einmachzwecke u. dgl. brauchbar gemacht werden. Pr.

n) Wasser.

Applebaum, S. B.-New York, **Kalte Wasserenthärtung nach dem Kalk-Soda-Verfahren. Versuche mit Spaulding-Abscheidern.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 678, 1940.)

Bei diesem Apparat erfaßt ein mechanisches Rührwerk die Schlammteilchen über die ganze Fläche des Bodens hin, hält sie in Suspension und verhindert ihr Absetzen. Nach einer gründlichen Durchmischung des Wassers, der Zusatzreagenzien und des Schlammes steigt die Mischung durch eine suspendierte Schlammfilterzone in der Art hoch, daß die Geschwindigkeit des aufsteigenden Wassers stetig abnimmt. Die Höhe und die Dichte dieser Zone werden durch Regulierung der Entschlammung und durch die Aufwärtsgeschwindigkeit der Flüssigkeit kontrolliert. Erreicht das Wasser eine gewisse Höhe, so trennt es sich vom Schlamm und tritt vollkommen geklärt und enthärtet aus. Durch diese Anordnung wird die Größe der Absitzbehälter vermindert und die Zeit, während der das Wasser sich darin aufhält, von 6 auf 1 Stunde herabgesetzt. Dabei werden Chemikalien eingespart und der Ausfluß ist weicher und klarer als in anderen Systemen. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Fraas, F., und O. C. Ralston-College Park, Md. **Elektrostatische Trennung fester Körper.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 600, 1940.)

Von den verschiedenen grundsätzlichen methodischen Faktoren, welche auf die Wirkungsweise elektrostatischer Staubabscheider von Einfluß sind, hat sich die Leitfähigkeit als wesentlichster Faktor bisher herausgestellt. Daß man von diesem Auftrennungsverfahren nicht noch mehr Anwendung gemacht hat, ist vor allen Dingen auf den Mangel an Selektivität zurückzuführen. Um in dieser Hinsicht weiterzukommen, kann man die Oberflächen reinigen, bei silikatischen Mineralien die Oberflächen mit HF-Gas ätzen und bei basischen Mineralien mit organischen Säuren, ferner die Oberflächen beeinflussen durch Verwendung verschiedener oberflächenaktiver Reagenzien und Öle. Verschiedene Anwendungen auf dem Gebiet der chemischen und Nahrungsmittel-Industrie liegen heute noch vor. Wenn man konditionierte Luft benutzt, wird dieses Verfahren und das andere nach der Methode des Kontaktpotentials auf breiterem Felde Anwendung finden können. Pr.

Wright, A.-Upper Montclair, N. J., **Die Zukunft der Filtration.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 617, 1940.)

Der amerikanische Pionier auf dem Gebiete der Filtration gibt hier eine Überschau über die Fortschritte, welche auf diesem Gebiete zu erwarten sind. Der Bereich der Anwendung der Filter nimmt zu, insbesondere für kontinuierliche und automatische Filtereinheiten. Die Entzuckerung von Rohrzuckerschlamm und die Filtration und Entölung von Paraffinwachs sind hierfür beispielhaft. Bei kontinuierlichen Filtern kann man eine Synchronisierung mit thermostatischer Temperaturkontrolle, eine Dosierung mit p_H-Regulatoren und die Sicherung vollständig verlaufender chemischer Reaktionen durch Einhaltung der erforderlichen Filtrationszeiten vornehmen. Die größten Aussichten bestehen auf dem Gebiete der kontinuierlichen Filter für Klärung von Wässern. Die Filter nach Oliver und nach Wright sind hier wegweisend, weil sie mit niedrigem Druck operieren und daher flockenartige Niederschläge zu behandeln gestatten. Pr.

Ward, H. T., und K. Kammermeyer-Philadelphia, Penna, **Die Sedimentation im Laboratorium.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 622, 1940.)

Beschreibung einer Sedimentationsanordnung für das Laboratorium mit Glasröhren von 4 cm Durchmesser und 60 cm Höhe mit Längenteilung. Die Teilchengröße wird mikroskopisch bestimmt. Die Viskosität der Suspension wird in einem Stormer-Viskosimeter ermittelt. Die Anordnung erlaubt die Feststellung der Absitzgeschwindigkeit ohne Rührung. Gleichungen über die hierbei auftretenden Vorgänge werden mitgeteilt. Pr.

Seavoy, G. E.-Harvey, Ill., und H. B. Caldwell-New York, **Vakuum- und mechanische Kristallisatoren. Ein Vergleich.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 627, 1940.)

Die Einrichtung dieser beiden Typen von Apparaten wird beschrieben und die abschnittsweise Arbeitsmethode mit der kontinuierlichen verglichen. In Gegenwart korrodierender Flüssigkeiten ist für viele Probleme auf dem Gebiete der Kristallisation der mit Gummi gefütterte Vakuum-Kristallisator vorzuziehen. Pr.

Briner, E., und B. Sguaitamatti-Genf, **Untersuchungen über die Wiedergewinnung nitroser Gase durch Adsorption. IV.** (Helv. chim. Acta 25, 370, 1942.)

Aus den Adsorptionswärmen ist zu schließen, daß

die Adsorption der nitrosen Gase an Silikagel mehr aus einer Oberflächenkondensation als aus einer Lösung im Gel besteht. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Brother, G. H., und L. L. Mc Kinney-Urbana, Ill. **Eiweißhaltige plastische Stoffe aus Sojabohnenprodukten. Der Einfluß von Phenolharzen oder phenolhaltigen Mischungen auf mit Formaldehyd gehärtetes Eiweißmaterial.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **32**, 1002, 1940.)

Thermoplastisches mit Formaldehyd gehärtetes Sojabohnenmehl wird zu einem in der Hitze erhärtenden plastischen Harzprodukt mit verringerter Wasserabsorption, wenn man es mit Phenolharz mischt. Dieser neue Typ von plastischen Stoffen ist offenbar vorteilhafter als irgendein bisher vorgeschlagenes plastisches Produkt auf Eiweißbasis. Wenn man eine Mischung der beiden Komponenten im Verhältnis 1:1 formt und unter den Bedingungen für die entsprechenden reinen Phenolharze behandelt, so erhält man gute Werkstoffe. Ein mit Phenolharz gemischtes und mit Formaldehyd gehärtetes Sojabohnenmehl kann nicht ebenso wie Holzmehl als ein reiner Füllstoff betrachtet werden, sondern eher als ein Plastifizierungsmittel. Mischungen im Verhältnis 3:2 geben ein gutes, in der Hitze fest werdendes plastisches Produkt, das aber noch etwas harzig ist. Setzt man wie üblich etwas Alkali als Katalysator zu, so wird dadurch die Wasserbeständigkeit des gehärteten Eiweißes herabgesetzt. Der Zusatz von weiteren 25 Proz. Holzmehl zu der Mischung der beiden Komponenten führt zu ebenso guten Endprodukten. Pr.

Justi, H. M. jr., **Massenherstellung von Kunstharzzähnen.** (Modern Plastics [New York] **19**, 44, 88, 1941.)

In den 6 Abbildungen werden die aus Akrylaten hergestellten Zähne und die dazu nötigen Preßformen gezeigt. Dieser neuartige Zahnersatz hat gegenüber Porzellanzähnen den Vorteil, daß ihre Härte und Abnützung den natürlichen Zähnen entsprechen und ihre Wärmeleitfähigkeit geringer als die der porzellanen ist. Zur Herstellung läßt man zunächst das Harzpulver in den Bronzepreßformen, die nach natürlichen Zähnen hergestellt sind, auf einer Heizplatte weich werden und preßt sie dann mit einem Druck von 57 kg/qcm zusammen. Ueberreiter.

Kline, G. M., R. C. Rinker und H. F. Meindl, **Das Verhalten von Kunstharzen gegenüber Chemikalien.** (Modern Plastics [New York] **19**, 58, 88, 1941.)

In einer sehr ausführlichen Abhandlung wird das Verhalten von 18 Kunstharzen (Phenol-Formaldehydharz in Folien gepreßt und gegossen, Vinylchlorid und -azetatchlorid, Harnstoff-Formaldehydharz in Folien und gegossen Vinylbutyrat, Methylmethakrylat, Polystyrol gepreßt und gegossen, Äthylzellulose, Zelluloseazetat und -butyrat, kaltgepreßtes Phenol-Bitumenharz und Kasein) messend verfolgt. Die Proben werden in die Lösungen der verschiedenen Chemikalien eingetaucht und die Veränderungen des Gewichtes, der Länge, Dicke, nach 7tägigem Eintauchen und weiterhin nach einer darauffolgenden Lagerung bei 25° C und 50 Proz. Luftfeuchtigkeit bestimmt. Die so behandelten Proben werden im Bilde gezeigt und in einer Tabelle die Veränderung des äußeren Aussehens zusammengefaßt. Ueberreiter.

Anonym, **Kautschukformen für Kunstgewerbeerzeugnisse.** (Modern Plastics **18**, 38, 1941.)

Es wird kurz ein neues Verfahren beschrieben, nach dem kunstgewerbliche Gegenstände aus Plexiglas hergestellt werden können. Zur Herstellung der Negativform wird das Gipsmodell mit Latex übergossen, nach dessen Trocknung es dann entfernt werden kann. Das Kunstharz wird mit einem flüssigen Bindemittel und dem nötigen Farbstoff versetzt in die Form gegossen. Nach $^1/_2$ Stunde ist die Masse soweit erstarrt, daß sie aus der Kautschukform entfernt werden kann, aber noch bearbeitungsfähig ist. Nach einer weiteren Stunde ist sie dann vollkommen erstarrt. Die biegsamen Kautschukformen haben den Vorteil, daß es mit ihrer Hilfe auch möglich ist, Gegenstände mit zurückspringenden Ecken herzustellen, deren einige in den Abbildungen gezeigt werden. Ueberreiter.

Stifter, J., **Vermeidung von Hautschäden in der chemischen Industrie.** (Modern Plastics **19**, 51, 1941.)

In der chemischen Industrie der USA. treten jährlich für 7 Mill. Dollar, hauptsächlich durch Teerabkömmlinge verursachte Hautschäden auf. Es sind die in der Wärme beschäftigten Arbeiter besonders gefährdet, da die entstehende Hautfeuchtigkeit die Angriffsmöglichkeiten der Chemikalien noch verstärkt. Waschen mit Seife führt in diesem Fall zu keiner Linderung, da sie für entzündete Haut zu alkalisch reagiert. Vor aus Lanolin auf Paraffin aufgebauten Schutzcremen ist ebenfalls zu warnen, da sich die schädigenden Stoffe in ihnen lösen und so noch besser eindringen können. Als bestes Schutzmittel wird eine Kunstharzpaste empfohlen, da sie von organischen Lösungsmitteln nicht angegriffen wird und außerdem die Schweißabsonderung unterbindet. Ueberreiter.

Weprek, B.-Preßburg, **Auswerfer-Einrichtungen bei Preß- und Spritzwerkzeugen.** (Kunststoff-Technik **11**, 319, 1941.)

Die gebräuchlichsten Auswerfer-Einrichtungen werden beschrieben und ihre Vor- und Nachteile besprochen. Ueberreiter.

Pfestorf, G., und E. F. Richter-Berlin, PTR., **Beitrag zum Kriechstrom-Problem.** (Kunststoff-Technik **12**, 1, 1942.)

Der Begriff Kriechstrom wird erläutert, und es werden die Verfahren, die bisher zur Untersuchung dieser Eigenschaft angewandt worden sind, beschrieben. Anschließend wird über neue Versuche nach dem Tauchverfahren berichtet. Als Tauchlösung für die Benetzung wird eine Mischung von 5 Promille Nekal mit Kochsalz benutzt. Um trotz der bekannten Streuung der Kriechstromfestigkeit eine sichere Abstufung der zahlenmäßigen Ergebnisse an Isolierpreßstoffen des gleichen Typs, aber von verschiedenen Herstellern zu erhalten, und um alle Typen auf ihre Kriechstromfestigkeit prüfen zu können, werden Lösungen mit 15, 20 und 45 Promille Kochsalz benutzt. Der Einfluß der Elektroden, der Oberflächenbeschaffenheit und der Temperatur auf die Kriechstromfestigkeit wird untersucht. Für die Kriechstromfestigkeiten der verschiedenen Isolierstofftypen werden in Tafeln einige Ergebnisse wiedergegeben. Ein Zusammenhang zwischen Kriechstromfestigkeit und Funkenfestigkeit wurde nicht beobachtet. Ueberreiter.

Anonym, **Trocknung von Kunstharzpulvern.** (Brit. Plastics [Bedford] **13**, 272, 1942.)

In einer kurzen Notiz wird eine aus porösem

Steinzeug gefertigte Schale zur Trocknung von Kunstharzpulvern beschrieben und abgebildet. Infolge der feuchtigkeitsaufsaugenden Wirkung des porösen Materials geht die Trocknung viel schneller vonstatten, wie dies auch aus den beigegebenen Daten ersichtlich ist. Ueberreiter.

Anonym, Société des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis, **Messung der Plastizität von Buna S mit dem Williams-Apparat.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 165, 1942.)

Es werden die Kurven von abgebautem im Vergleich zu nicht abgebautem Buna gezeigt, wie man sie nach der Williams-Apparatur erhält. Es ergibt sich, daß Zusatz von plastifizierenden Mitteln gut durch das Verfahren kontrollierbar sind. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. Von Prof. Dr. Paul Niggli. Dritte, vollständig umgearbeitete Auflage. Teil I. Gr. 8°. 688 Seiten mit 516 Abbildungen. (Berlin 1941, Verlag Gebrüder Bornträger.) Preis geb. RM 24.—.

Das aus zwei Auflagen (1920 und 1924) bereits bestens bekannte Lehrbuch wird auch in der dritten Auflage aus zwei Bänden bestehen, die allerdings inhaltlich eng zusammengehören. Der zunächst erschienene Teil I umfaßt die Geometrie des Scheinkontinuums und des Diskontinuums (Kristallographische Formenlehre). Entsprechend der überragenden Bedeutung, die für Mineralogie, Chemie und Physik in den letzten Jahrzehnten die Feinstruktur der Kristalle und damit auch die Stereochemie erhalten haben, ist der Umfang dieses ersten kristallgeometrischen Teiles des Niggli'schen Lehrbuches gegenüber der zweiten Auflage um etwa das $2^1/_2$fache angewachsen. Allerdings werden einige Erscheinungen, deren Besprechung bisher den Abschnitten der Kristallphysik und der Kristallchemie zugeteilt zu werden pflegte, in sinngemäßem Zusammenhang mit der Kristallgeometrie bereits in diesem Teil I behandelt, so Härte, Spaltbarkeit, plastische und kataklastische Deformation, Wachstum und Auflösung.

Im einzelnen: Das erste Kapitel (198 Seiten) behandelt die Grundlagen der Kristallgeometrie. Nach Vorbemerkungen (A) über den Begriff Kristall wird die Ableitung der 32 Kristallklassen auf Grund des Symmetrieprinzipes gegeben, und es werden ihre Beziehungen zu den 14 Translationsgruppen (Raumgittertypen) aufgezeigt (B). Es folgen in dem gleichen Kapitel ein Abschnitt (C) über die Kristallformen und Punktkonfigurationen in den einzelnen Symmetrieklassen und (D) über die kristallonomisch-metrischen Gesetzmäßigkeiten (u. a. Koordinatensysteme, Flächensymbolik, Kristallmessen und -zeichnen).

Als gänzlich neue Erweiterung des Lehrbuches behandelt das zweite Kapitel (141 Seiten) die geometrischen Grundlagen der Kristallstrukturlehre und der Kristallstereochemie. In diesem insbesondere auch für Chemiker und Physiker wichtigen Kapitel bespricht Verf. die Grundbegriffe und Darstellungsmethoden (A), die molekularen Konfigurationen (B), die kristallinen Konfigurationen (C). Den Beziehungen zwischen den phänomenologisch wahrnehmbaren morphologischen Eigenschaften der Kristalle und dem Feinbau ist das dritte Kapitel gewidmet: „Das Korrespondenzprinzip zwischen phänomenologischer und struktureller Kristallkunde" (108 Seiten). Die einzelnen Abschnitte behandeln Kristall und Raumgitterstruktur (A), das Kristallwachstum (B), die Zwillingsbildungen (C), plastische und kataklastische Deformation (D) und Auflösung, Verdampfung und Zersetzung von Kristallen (E).

Eine, wie mir scheint, für den Mineralogen besonders wertvolle, in seiner Form durchaus neuartige Darstellung gibt Verf. in dem vierten Kapitel „Die Kristallart. Grundbegriffe und Methoden der Charakterisierung" (215 Seiten). Dieses seinem Umfange nach in diesem ersten Teil des Lehrbuches an zweiter Stelle stehende Kapitel zeigt in besonders eindrucksvoller Weise auf, wie wenig doch die Mineralogie als eine „abgeschlossene" Wissenschaft angesehen werden darf, die nun vielleicht in ihren „fertigen" Ergebnissen an die Physik oder Chemie angehängt werden könnte, wie sich vielmehr hier den Mineralogen, ganz abgesehen von den strukturphysikalischen und strukturchemischen Forschungen, ein spezifisch mineralogisches Arbeits- und Forschungsgebiet auftut, dessen Erkenntnisse wiederum sowohl nach der physikalischen als auch nach der chemischen und geologischen Seite hin sich befruchtend auswirken werden.

Dieses vierte Kapitel behandelt die phänomenologisch-morphologische Charakterisierung einer Mineralart (A) mit den wichtigen Erscheinungen von Tracht und Habitus, ferner die Charakterisierung der Kristallart im physikalisch-morphologischen Sinne (B) und die chemisch-strukturelle Definition und Abgrenzung des Begriffes Kristallart (mit den wichtigen Erscheinungen der Isomorphie, Mischkristallbildung und Polymorphie).

Anerkennende Erwähnung verdient die Reichhaltigkeit der Figuren (516 Textabbildungen) und die auf Anschaulichkeit bedachte Art der Ausführung dieser Zeichnungen und Darstellungen. So wie der Text dieser 3. Auflage wiederum vollständig umgearbeitet und erweitert wurde, so sind auch die Figuren nicht einfach aus den älteren Auflagen oder anderen Arbeiten des Verf. übernommen worden, soweit sie nicht überhaupt neu aufgenommen worden sind, sondern haben vielfach für die Zwecke dieses Lehrbuches eine Umzeichnung und Verbesserung ihrer Anschaulichkeit erfahren. Für eine „gegenständliche" Wissenschaft, wie es nun einmal die Mineralogie ist und immer bleiben wird, sind gute zeichnerische Darstellungen um so notwendiger in einem dem Unterricht dienenden Lehrbuche, als erfahrungsgemäß das Raumvorstellungsvermögen i. a. sehr wenig entwickelt ist und meist besonderer Schulung bedarf. Das Buch will nach den eigenen Worten des Verf. „keine normalisierte Zusammenfassung des Wissensstoffes sein, sondern versucht, die Richtung von Lehre und Forschung an den Hochschulen mitzubeeinflussen". Es ist gewiß, daß auch diese dritte völlig neugestaltete Auflage des Niggli'schen Lehrbuches Forschung und Lehre in reichem Maße befruchten wird. Es bleibt nur zu hoffen, daß auch der zweite Teil des Werkes (5. Kapitel: Kristallphysik, 6. Kapitel: Kristallchemie als spezielle Kristall- und Mineralchemie) bald erscheint.

E. Rimann (Dresden).

Der Gesteinsmagnetismus. Seine Beziehungen zu den Erscheinungen des Ferromagnetismus und zum erdmagnetischen Feld. Von Prof. Dr. Hans Haalck. 8°. VII, 90 Seiten mit 19 Abbildungen. (Leipzig 1942, Akademische Verlagsgesellschaft Becker und Erler.) Preis brosch. RM 9.—.

In leicht verständlicher Form und auch für den

Kreis benachbarter Gebiete zugeschnitten hat der Verf. alles bisher Bekannte über den Gesteinsmagnetismus zusammengestellt und versucht, das eigentlich noch zu geringe Tatsachenmaterial einheitlich zu deuten.

Der Träger des Gesteinsmagnetismus ist vornehmlich der Magnetit. Der Gesteinmagnetismus selbst rührt von der magnetisierenden Wirkung des erdmagnetischen Feldes her. Die physikalischen Grundlagen des Ferromagnetismus, die magnetischen Befunde an Gesteinsstücken und das magnetische Verhalten von geologischen Massen lokaler und regionaler Ausdehnung bilden in Verbindung mit den entsprechenden Eigenschaften des magnetischen Erdfeldes das wichtigste Tatsachenmaterial. Der Wert dieser Arbeit liegt in der neuzeitlichen Zusammenstellung des Materiales und dem zwingenden Nachweis, auf physikalischer Basis neues experimentelles Tatsachenmaterial beizubringen.

O. Meißer (Freiberg-Sa.), z. Z. im Felde.

Agenda del Quimico. Colleccion de Tablas, Constantes, Datos Matematicos, Fisicos, Fiso-quimicos, analiticos y technicos. Von Prof. Dr. Luis Blas. 8°. 1283 Seiten. (Madrid 1942, M. Aguilar.) In Ganzleder gebunden. Ohne Preisangabe.

Das vorliegende Taschenbuch für Chemiker überrascht in jeder Hinsicht, und man muß das neue Spanien für die buchgewerbliche Leistung beglückwünschen. Das chemische Taschenbuch in diesem Umfang auf Dünndruckpapier hergestellt und in einem hervorragend echten Ledereinband ist ein erfreulicher Anblick. Nicht ganz einwandfrei erscheint die Druckfarbe, aber abgesehen davon ist das Werk eine erstaunliche technische Leistung. Der Inhalt ist sehr breit angelegt; der Parfümeriechemiker kann sich ebenso über physikalisch-chemische Konstanten erforderlicher Riechstoffe unterrichten, wie der Photochemiker Rezepte über Entwickler u. a. findet. Auch der Analytiker hat den Nachweis für zahlreiche chemische Elemente rasch bei der Hand sowie den gesamten anorganischen Trennungsgang, während der Physiologe zu Recht kommt mit zahlreichen Hinweisen auf physiologische Bestimmungen, wie Harnanalyse, Hämoglobinbestimmung u. a. mehr. Erfreulich ist die Zusammenstellung organischer und anorganischer Körper — im ganzen sind 2533 anorganische und 4450 organische Verbindungen registriert — mit Hinweisen auf Literaturstellen, Schmelzpunkten, Löslichkeit usw. Auch der dem chemischen Denken Fernerstehende kann sich über Definitionen, Formeln aller Art gut unterrichten. Der Verf. vermeidet fast jede textliche theoretische Betrachtung und schafft damit Raum für Tabellen aller Art. Es würde zu weit führen, wenn man die in dem Werk enthaltenen über 200 Einzeltabellen näher besprechen würde. Eine besondere Bereicherung findet sich in der Zusammenstellung organischer Stoffe, nach steigendem Schmelzpunkt (entsprechend dem deutschen Werk von Kempff-Kutter). Kleine Fehler, wie auf Seite 1074 — es wurde an Stelle von Nitrourethan Nitromethan gesetzt — lassen sich bei einer Neuauflage sicherlich vermeiden. Bei solchen tabellarischen Zusammenstellungen ist es dringend erforderlich, daß die Korrekturen sehr genau gelesen werden. Daß am Ende des Werkes der mathematische Teil — Logarithmen, Quadratzahlen, Wurzeln usw. — nicht fehlt, erscheint nach der Anlage des Werkes selbstverständlich.

E. Baertich (Hamburg-Bergedorf).

Chimica Biologica. I. Biochimica Descrittiva. Von Francesco P. Mazza. Con Prefazione dell'ecc. G. B. Bonino. Gr. 8°. X/500 Seiten mit 35 Fig. (Turin 1942, Rosenberg & Sellier.) Ohne Preisangabe.

Der Verfasser hat in seinem jetzt vorliegenden I. Band der chemischen Biologie (beschreibende Biochemie) die Betrachtung der Fundamentalkomponenten des lebenden Organismus vorgenommen, während er in einem später erscheinenden II. Band (dynamische Biochemie) die chemischen Reaktionen, wie sie vom Standpunkt der sie regelnden Katalysatoren bestimmt werden — also eine Arbeit mehr chemisch-physikalischen Inhalts — in einem grundlegenden, von neuen Erkenntnissen befruchteten Werk erörtern will. Mazza, der bei der Bearbeitung von Gebieten der Fetteiweißverbindungen, der Aminosäure (Mikrotrennungsmethode), der Schleimsubstanzen, sowie bei der Erforschung der Nukleide durch Röntgenstrahlen starken Anteil hatte, teilt den I. Teil seines Buches in 14 Unterabteilungen, die neben zunächst allgemeinen chemisch und physikalisch notwendigen Einleitungsbetrachtungen (3 Kapitel), die Zucker, Fette, mehrbasischen Säuren, Derivate des Isoprens, Carotinoide, Sterine, Eiweißverbindungen, die kolloiden Systeme, die Einteilung der Proteine, die Struktur der Proteine und schließlich im letzten Kapitel die zusammengesetzten Proteine (Nukleo- und Chromoproteine u. a.) behandeln. Ein Sach- und Autorenregister schließt den Band ab. Kleine Fehler hinsichtlich der Seitenzahl und der Hinweise des Registers fallen nicht sonderlich ins Gewicht. — Die Anlage der Formeln und die Entwicklung der einzelnen Stufen ineinander erscheint dem Referenten sehr günstig gelungen, um so mehr, als auch der dem chemischen Denken Fernstehende sich relativ bald und leicht zurechtfinden wird; das gleiche kann von den mathematischen Abteilungen, die sparsam verwendet werden, gesagt werden. Die angezogenen Literaturstellen, die wohl keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen wollen, sind bis zum Jahre 1941 berücksichtigt. Man muß nach Lesen des Buches Prof. Bonino von der Akademie Italiens, der dem Werk ein Vorwort widmete, beipflichten, wenn er sagt, daß „die Lektüre des Buches gleichwert für den Arzt und für den Biologen sei, die in jedem Band einen breiten Ausblick in die moderne biologische Chemie finden können". E. Baertich (Hamburg-Bergedorf).

L'Azéotropie. La Tension de Vapeur des mélanges de Liquides. Bibliographie. (Azeotropie. Der Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen. Bibliographie.) Von Maurice Lecat. Zweiter Band für die Jahre 1932 bis 1941 mit rückwirkenden Ergänzungen. 127 Seiten. (Brüssel 1942, M. Lamertin.) Ohne Preis.

Diese sehr übersichtliche und offenbar umfassende Bibliographie über die wissenschaftlichen und technischen Aspekte der azeotropen Systeme umfaßt 1052 Veröffentlichungen und Patente. Es wird damit der vor 10 Jahren erschienene 1. Band fortgesetzt. Die Bibliographie bildet eine notwendige Ergänzung zu den Tables d'Azéotropes, die der Verf. demnächst erscheinen läßt. In dem kurzen Begleittext wird auf die analytische und theoretische Bedeutung, vor allem aber auf die technische Nutzanwendung des Azeotropismus eingegangen, welcher z. B. für die Herstellung absoluten Alkohols für Kraftstoffe und für die Gewinnung reiner Essigsäure die notwendige Voraussetzung bildet. Die persönlichen Angaben erweisen, daß diese Arbeit nur durch

aufopferungsvolle Tätigkeit ohne fremde finanzielle Hilfe ausgeführt werden konnte. Die angefügten politischen Seitenblicke sind bemerkenswert.

Prausnitz (Jena).

Grundriß der physikalischen Chemie. Von Arnold Eucken. 5. Auflage. Gr. 8°. XXIV, 715 Seiten, mit 189 Abbildungen. (Leipzig 1942, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis brosch. RM 27.—, geb. RM 29.—.

Die 5. Auflage des bekannten Euckenschen Lehrbuches zur Einführung in die Grundgesetze der physikalischen Chemie weist — abgesehen von einigen notwendig gewordenen Ergänzungen — gegenüber der vorangehenden keine größeren Änderungen auf. Neu ist eine im Anhang gegebene Tabelle kalorischer Daten für eine Anzahl gasförmiger und fester Stoffe zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten und Entropieänderungen einfacher Reaktionen sowie ein Verzeichnis physikalisch-chemischer Fragestellungen, das für die Studierenden als Erleichterung zur Examensvorbereitung gedacht ist. Die vorbildlich klare Darstellung und die von wenigen allgemeinen Gesichtspunkten ausgehende übersichtliche Gliederung des Stoffes ist zu bekannt, als daß sie erneut besonders hervorgehoben werden müßte. Die in neuerer Zeit angestrebte Vertiefung der mathematischen Grundausbildung des Chemikers dürfte vermutlich dazu beitragen, daß das Euckensche Lehrbuch auch unter den Studierenden die ihm gebührende Anerkennung findet als eine der besten Einführungen in die dem Chemiker meistens so wenig vertraute physikalisch-chemische Vorstellungswelt. G. Kortüm (Tübingen).

Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik. Von Prof. Dr. Konrad Bernhauer. Zweite, völlig neu bearbeitete und vermehrte Auflage. 8°. X, 170 Seiten mit 88 Abbildungen. (Wien 1942, Verlag Springer.) Preis brosch. RM 4.80.

Das Neuerscheinen dieses ausgezeichneten Büchleins in 2. Auflage beweist, daß gerade für kurze Anleitungen zum organisch-präparativen Arbeiten ein Bedürfnis besteht. Die „Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik" von Bernhauer beschränkt sich dabei bewußt auf das rein Apparative. Dadurch wird eine besondere Übersichtlichkeit erzielt, die dem Anfänger zugute kommt. In der neuen Auflage erscheint das Werk in wesentlich erweiterter Form. Neu aufgenommen wurde unter anderem die Molekulardestillation, die in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen hat. Auch die Beschreibung der chromatographischen Adsorptionsmethode wurde ein wenig erweitert, besonders was das Bildmaterial betrifft. Die Benützung der Adsorptionsmethode zur Enzymreinigung erscheint allerdings etwas zu kurz beschrieben, als daß der Anfänger danach arbeiten könnte. Dieser Abschnitt würde bei der nächsten Auflage, die hoffentlich bald nötig wird, am besten weggelassen oder aber sehr wesentlich erweitert. Die sehr schönen und klaren Abbildungen sind auf das Doppelte vermehrt worden. Der Wert des Buches hat dadurch wesentlich zugenommen. Es kann auch in der neuen Form jedem organisch arbeitenden Chemiker wärmstens empfohlen werden.

W. Langenbeck (Dresden).

Grundriß der physiologischen Chemie für Studierende. Von Prof. Dr. Amandus Hahn. 8°. Dritte umgearb. Auflage von „Grundriß der Biochemie". VIII, 255 Seiten mit 11 Abb. (Stuttgart 1942, Verlag Ferdinand Enke.) Preis kart. RM 14.—, geb. RM 15.60.

Die 3. umgearbeitete Auflage bringt in klarer Form, übersichtlicher Anordnung und gefälliger Gestalt Grundtatsachen der physiologischen Chemie. Didaktisch auf den Studenten zugeschnitten, erfüllt sie als Grundriß ausgezeichnet ihren Zweck, da ein Zuviel an Einzelheiten und lehrmäßig Nebensächlichem hintangesetzt wurde. Das Einfühlen in das chemisch-biologische Geschehen und das Verständnis für die chemischen Grundreaktionen des Organismus sind so dem Anfänger erleichtert. Der Leser wird ebenfalls von der chemischen Seite her in die biologischen Probleme eingeführt, was diese leicht auffaßbar macht und zugleich das wünschenswerte exakte Denken des jungen Mediziners anregt, aber doch leicht im Interesse des Ganzen einseitig werden läßt. Auch hier hätte man in manchen Kapiteln die biologische Seite der Gebiete treffender wie auch Hinweise auf das Zusammenspiel im Gesamtorganismus ein wenig ausführlicher dargelegt bekommen.

Strack (Leipzig).

Ergebnisse und Aufgaben der Zellmorphologie. Von Prof. Dr. E. Küster. (Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 56.) 8°. 7/141 S. mit 27 Abbild. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 12.—.

Der Titel dieser sonst recht ansprechenden Zusammenfassung greift eigentlich zu weit, insofern es nur die Pflanzenzelle ist, über welche hier berichtet wird. Das gilt nicht nur für solche Kapitel, die sich mit allein bei dieser vorhandenen Organellen beschäftigen (Vakuole, Zellwand, großenteils auch jenes von den Plastiden, wenngleich hier auch die Chondriosomen behandelt werden) oder nur über bestimmte Pflanzen (Bakterien, Blau- und Kieselalgen) berichten, sondern auch die Kapitel vom Protoplasma, dem Zellkern oder der Zelle als Ganzes oder jenes von den toten Inhaltsbestandteilen (Stärke, Fette, Eiweiße) berücksichtigen nur die botanische Forschung. Dennoch verdient der Bericht, der in Ergänzung zu des Verfs. „Die Pflanzenzelle" (Jena, G. Fischer, 1935) vor allem aus der jüngsten Literatur schöpft, eben deswegen den Dank des Lesers, der die zerstreuten Ergebnisse bequem überblicken möchte. Wenn auch Vollständigkeit nicht angestrebt wurde, so geben die genannten Kapitel doch ein vorzügliches Bild gerade auch solcher Fragen, die heute noch umkämpft werden und stellen damit Aufgaben für weitere Erforschung der Pflanzen- und vielleicht auch der tierischen Zelle. Daß dabei trotz der grundsätzlich morphologischen Richtung der Themen und ihrer Bearbeitung auch kolloidchemische Fragen Berücksichtigung finden, versteht sich nach dem Stande der Zellforschung und nach der Vertrautheit des Verfs. mit unserm Gebiete ohne nähere Erwähnung. Dem in 8 Kapiteln zusammengefaßten Stoff werden Register der erwähnten Autoren und der wichtigsten Sachgegenstände hinzugefügt.

H. Pfeiffer (Bremen).

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

November 1942

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der August-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München, Franz-Joseph-Straße 31

Tagesnachrichten

Berlin. Staatsrat Dr. Walter Schieber, Chef des Rüstungslieferungsamtes beim Reichsminister für Bewaffnung und Munition, wurde zum Leiter der „Zentralstelle für Generatoren" ernannt. Sein Stellvertreter in diesem Amte ist Wehrwirtschaftsführer Carl F. W. Borgward, Inhaber der Borgward-Automobilwerke in Bremen.

Dr. phil. E. Justi, Reg.-Rat an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Dozent für Kältephysik, Techn. Thermodynamik und Metallphysik an der Universität Berlin, wurde zum apl. Professor ernannt.

Dresden. Dr. H. Wienhaus, o. Prof. für organ. Chemie in der Abteilung Forstl. Hochschule Tharandt der Techn. Hochschule Dresden, feierte am 20. Oktober 1942 seinen 60. Geburtstag.

Freiberg i. Sa. Dr. rer. nat. habil. S. von Gliszczynski wurde zum Dozenten für Mineralogie, Pe-

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung* !

trographie und Geochemie der Bergakademie Freiberg ernannt.

Göttingen. Dr. phil. Walter John, Dozent für Chemie der Universität, fand im Osten den Heldentod.

Graz. Dr. phil. habil. Angelika Szekely, Dozentin für Experimentalphysik an der Universität Graz, wurde zur apl. Professorin ernannt.

Hannover. Dr. phil. habil. W. Hoffmann wurde zum Dozenten für medizinische Chemie an der Tierärztlichen Hochschule Hannover ernannt.

Heidelberg. Dr. rer. nat. habil. H. Richtzenhain. Heidelberg, Assistent am Vierjahresplaninstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, wurde zum Dozenten für Chemie ernannt.

Dr. rer. nat. habil. Fritz Goos ist zum Doz. für Physik ernannt worden.

Jena. Der Ordinarius für Chemie und Vorstand des Chemischen Instituts, Prof. Dr. Adolf Sieverts, ist auf seinen Antrag von den amtlichen Verpflichtungen entbunden worden.

Kiel. Doz. Dr. phil. habil. Walter Lechte-Holtgreven wurde vertretungsweise auf den Lehrstuhl für Experimentalphysik berufen.

München. Dr. E. Dane, Dozentin für Chemie am Staatlichen Chem. Institut in München, wurde zur Konservatorin am selben Institut ernannt.

Dr. phil. habil. F. Lynen, Assistent am Staatlichen Chemischen Institut in München, wurde zum Dozenten für Chemie ernannt.

Dr.-Ing., Dr. med. habil. H. Niemer, Universität München, wurde zum Dozenten für physiologische Chemie in der Medizin. Fakultät ernannt

Dr.-Ing. habil. R. Heiss, Dozent für Lebensmittelvorratstechnik an der Techn. Hochschule München, Leiter des Reichsinstituts für Lebensmittelfrischhaltung Karlsruhe, wurde zum Direktor des Instituts für Lebensmittelforschung in München ernannt.

Oslo. Dr. G. Lunde, norw. Minister für Kultur- und Volksaufklärung, dessen letzte Arbeit über Alginsäuren in Band 83 (1938) der Kolloid-Zeitschrift erschien, starb am 26. Oktober bei einem Autounfall.

Stockholm. Der o. Prof. der Chemie Dr. Hans von Euler-Chelpin wurde von der Preußischen Akademie der Wissenschaften zum korrespondierenden Mitglied ihrer Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse gewählt.

Wien. Dr. K. Stockert, Prof. für Warenkunde an der Wiener Handelsakademie, wurde beauftragt, das Fach der chem. Technologie und Warenkunde an der Hochschule für Welthandel in Wien zu vertreten.

Würzburg. Dr. phil. habil. Karl Gäiler wurde an der Universität Würzburg zum Dozenten für Physik ernannt.

Die Chemie des Thiophens

Von

Dr.-Ing. Wilhelm Steinkopf

em. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941) RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 53)

Der Verfasser legt die Ergebnisse seiner 30jährigen „Studien in der Thiophenreihe", meisterhaft dargestellt, in gedrängter Kürze übersichtlich und klar zusammengefaßt, vor, in welche er alle übrigen inzwischen veröffentlichten und in zahlreichen Einzelberichten verstreuten neuen Tatsachen des ganzen Gebietes eingeflochten hat. Man ist angesichts dieses Überblickes erstaunt über die Fülle an neuem Material, welches wir in erster Linie den eigenen Arbeiten des Verfassers verdanken... Sowohl die Studierenden als auch alle in der Technik stehenden an der Thiophenchemie interessierten Chemiker werden das Erscheinen dieses Buches, für welches sich jedes Wort der Empfehlung erübrigt, dankbar begrüßen. ***Die Chemie.***

... mit der Gründlichkeit eines Beilstein zusammengestellt, so daß es in der vortrefflichen Übersicht für jeden, der sich auf diesem interessanten Sondergebiet der synthetisch-organischen Forschung orientieren oder einarbeiten will, wertvolle Dienste leisten wird.

Korrosion und Metallschutz.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG